

# ОБЗОРЫ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ

Серия 5

Радиодетали и радиокомпоненты

Выпуск 3(1048)

Р.Р.Аванесян

## РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Часть II. Резистивные свойства керметных материалов

1984

УДК 621.315:621.316.86

Рассмотрены резистивные свойства одного из важнейших классов аморфных материалов - керметных резистивных слоев. Проведен анализ основных физических эффектов, обусловленных как структурными особенностями резистивного материала, так и граничными эффектами на переходах резистивный элемент - выводы, резистивный элемент - подложка. Обращено особое внимание механизму электропроводности; сделана попытка на базе основных положений, характеризующих разупорядоченные структуры, и обобщения известных механизмов электропереноса, установить аналитическую связь между электропроводностью и структурно-чувствительными характеристиками гетерогенных материалов, в частности, типа керметы.

Использовано 56 отечественных и зарубежных источников (книги, журнальные публикации, сборники), главным образом, за 1977 - 1983 гг.

Обзор предназначен для инженерно-технических работников отрасли, исследователей-материаловедов и работников информационных служб.

© Центральный научно-исследовательский институт "Электроника", 1984

Министерство электронной промышленности СССР

Обзоры по электронной технике

Серия 5. Радиодетали и радиокомпоненты

Выпуск 3(1048)

Р.Р.Аванесян

# РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## Часть II. Резистивные свойства керметных материалов

(по данным отечественной и зарубежной печати за 1962-1983 гг.)

Оглавление

Введение . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 3

I. Физические эффекты в керметных резистивных материалах и резисторах . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 4

II. Механизм электропроводности керметных резистивных слоев 22

III. Некоторые вопросы повышения эффективности производства керметных резисторов . . . . . . . . . . . . . . . . 37

Заключение . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 50

Литература . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 52

Москва ЦНИИ "Электроника" 1984

## ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с принятой классификацией вещества в твердом состоянии по электрическим свойствам составляют три больших класса: проводники, полупроводники и диэлектрики. С другой стороны, исходя из структурного состояния, определяемого степенью периодичности расположения атомов в структуре твердых тел, вещества делятся на кристаллические и аморфные. Хотя существуют материалы из всех трех классов как в кристаллическом, так и аморфном состоянии, благодаря ряду уникальных свойств аморфные материалы в одних случаях идут на замену кристаллическим, в других,- создают новую, только ими определяемую область применения.

К аморфным материалам можно отнести и различные гетерогенные системы, чаще всего включающие в себя как диэлектрические, так и металлические фазы. Последнее обстоятельство в сочетании с выбором сравнительно дешевых исходных материалов позволяет благодаря сочетанию различных свойств компонентов, порой диаметрально противоположных, создавать структуры с новыми свойствами по электрическим, магнитным, механическим и другим характеристикам.

В обзоре рассматриваются резистивные свойства керметных резистивных материалов, представляющих собой композицию из диэлектрической фазы (стекло) и металлической фазы (различные окиолы металлов), получаемую путем трафаретной печати и высокотемпературного отжига.

За последние 10 лет в СССР и, особенно, за рубежом выполнено много эксперpermentальных и теоретических исследований физических свойств керметных резистивных слоев, включающих рассмотрение различных задач, связанных с конструкционными особенностями резисторов, с материалами, применяемыми в качестве подложки и выводов. Во многих работах подробно рассматривается механизм электропроводности в различных гетерогенных системах. В связи с тем, что в настоящее время нет единого мнения и стройных модельных представлений, последнему вопросу уделено большое внимание.

Современная теория электропроводности в аморфных структурах базируется на фундаментальных исследованиях Н.Мотта и Ф.Андерсона. Работы В.Амбегаокара, М.Анселла, Р.Хилла, Д.Смита, Г.Пай-

ка, К.Сигера, Б.И.Шкловского, А.Л.Эфроса, В.Л.Бонч-Бруевича приблизили нас к пониманию механизма электропроводности в разупорядоченных системах, однако, тот факт, что Н.Мотт [1] отдает предпочтение модели, включающей в себя двойной механизм электропроводности гетерогенных структур (в низкотемпературной области типа "$T^{1/4}$" и в высокотемпературной области типа "T"), свидетельствует о том, что эта проблема далека от окончательного решения. Об этом свидетельствуют и недостатки в других моделях, подробно рассмотренные К.И.Мартюшовым [2,3].

На основе ранее проведенных работ предложен обобщенный механизм электропроводности неупорядоченных систем.

Настоящая работа является второй частью обзора по резистивным свойствам аморфных материалов, опубликованного в 1982 г. [4].

## I. ФИЗИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КЕРМЕТНЫХ РЕЗИСТИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ И РЕЗИСТОРАХ

Керметные резистивные материалы имеют разупорядоченную структуру. В качестве резистивного элемента они формируются в виде пленок. Хотя пленки имеют большую толщину (десятки мкм), как показано ниже, краевые эффекты, обусловленные взаимодействием резистивного элемента с подложкой и выводами (включая контактный узел), играют важную роль в определении резистивных свойств изделия в целом, в частности, таких важных свойств, как удельное поверхностное сопротивление, ТКС, стабильность. Рассмотрению этих вопросов уделено особое внимание.

Рассмотрим некоторые физические эффекты в резистивных элементах керметных резисторов, вносящие существенный вклад в выходные параметры изделий.

Тип основания оказывает заметное влияние на керметные резисторы. В работе [5] рассматривались удельное сопротивление, ТКС и другие характеристики керметных резисторов с 5 различными типами подложек на основе BeO, $Al_2O_3$, $ZrO_2$, $MgO \cdot SiO_2$ (тип А) и $MgO \cdot SiO_2$ (тип В).

При рассмотрении механизмов электропроводности керметных резисторов на основе паст рутенатов, нанесенных на подложку 96% $Al_2O_3$, предпочтение отдавалось перколяционному механизму, физика которого заключается в следующем. Сформировавшийся резистивный элемент представляет собой матричную стеклофазу, в которую островками погружены малые области проводящей фазы. Принцип перколяции полагает просачивание электрического заряда из одной области проводящей фазы в другую через изоляционную стеклофазу за счет туннельного эффекта. Этот механизм находит подтверждение в различных экспериментах. Однако расхождения, полученные между данными различных авторов, не могут быть объяснены чисто технологическими факторами. Путь к решению этой задачи подсказали недавние данные пьезорезистивного эффекта. Коэффициент тензочувствительности GF оказался существенным в определении резистивных свойств керметных структур.

В работе [5] в качестве резистивного слоя берется композиция на основе рутения (серия Р-1400). С целью исключения краевых эффектов в области контактов и выводах исключают серебро. Анализ микроструктур показал, что независимо от типа подложки в составе резистивного материала, граничащего с подложкой, отсутствуют элементы, принадлежащие подложке. Рентгеноструктурный анализ не дал никаких различий в размерах частиц композиций, нанесенных на различные подложки.

В силу изложенного существенной причиной, обусловливающей сдвиг U-образных кривых зависимости удельного сопротивления от температуры керметных резисторов на основе различных подложек (рис.1), может быть расхождение между температурными коэффициентами линейного расширения подложек.

Дилатометрические измерения показали, что для кривых, смещенных в область низких температур, температурный коэффициент линейного расширения подложек больше. Минимумы электросопротивления для случая $ZrO_2$ и BeO расположены на расстоянии друг от друга 80°C (большой разброс).

Термическое расширение подложек резисторов оказывает влияние на ТКС резисторов (рис.2). Наиболее слабое изменение ТКС в интервале температур от -50° до +150°C наблюдается в резисторах с применением подложки на основе $ZrO_2$.

Несмотря на простоту технологии изготовления керметных резисторов, достижение высоких выходных характеристик требует детального учета многих факторов на различных этапах формирования резистивного элемента. В работе [6] исследовалось влияние размеров частиц на ТКС резисторов на основе $RuO_2$ и

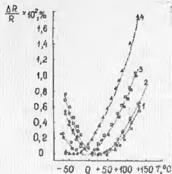



Рис. 1. Зависимость нормализованных величин относительного изменения удельного сопротивления от температуры для керметных резисторов на основе различных подложек: 1 – BeO; 2 – $Al_2O_3$; 3 – $MgO \cdot SiO_2$ (тип A); 4 – $ZrO_2$

$Pb_2Ru_2O_7$.

Толстопленочные резисторы обычно формируются на основе паст, состоящих из частиц стекла, одного или нескольких типов проводящих частиц и некоторого количества органического связующего.

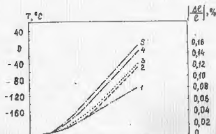



Рис. 2. Термическое расширение подложек на основе: 1 – BeO; 2 – $Al_2O_3$; 3 – $MgO \cdot SiO_2$ (тип B); 4 – $MgO \cdot SiO_2$ (тип A); 5 – $ZrO_2$

Паста наносится способом трафаретной печати. Затем производится сушка и обжиг композиции. В процессе обжига органическая связующая удаляется прежде, чем стеклофаза расплавляется и обволакивает равномерно проводящую фазу. В связи с тем, что в процессе высокотемпературного обжига в композиции происходят физико-химические процессы, в частности, диффузионные, наблюдается частичное проникновение проводящей фазы в стеклофазу, образуя разной проводимости мостики между токопроводящими областями. При большой концентрации проводящей фазы сеть мостиков густая, и есть возможность протекания токов более или менее прямолинейно; при малой концентрации проводящей фазы ток проделывает сложный зигзагообразный путь. В последнем случае наряду с омической проводимостью будет и неомическая.

Можно допускать, что из-за образования при спекании сложных окисных и конгломератных композиций при самых различных концентрационных соотношениях проводящей и непроводящей фаз, различных режимов формирования резистивных слоев, взаимодействия последних с проводниками в контактных узлах и подложкой, создание единого механизма проводимости в керметных резисторах – исключительно сложная задача.

В работе [6] были изготовлены образцы 7 типов. Опуская технологию формирования различных типов образцов, приведем в табл. I их основные параметры.

Таблица I

Параметры различных вариантов образцов

| Образец | Материал | Исходные компоненты | Температура обжига, °C | Удельная поверхность, $м^2/г$ |
|---|---|---|---|---|
| A | $RuO_2$ | Состав ЗМ | – | 0,2 |
| B | $RuO_2$ | $RuCl_3$ | 600 | 5,0 |
| C | $RuO_2$ | $RuCl_3+SiO_2$ | 950 | 58,0 |
| D | $RuO_2$ | $RuCl_3+SiO_2$ | 600 | 150,0 |
| E | $Pb_2Ru_2O_7$ | $PbO+RuO_2$ (ЗМ) | 900 | 0,4 |
| F | $Pb_2Ru_2O_7$ | $PbO+RuO_2$ (B) | 700 | 12,0 |
| G | $Pb_2Ru$ | $Pb(NO_3)_2+K_2RuO_4$ | 700 | 50,0 |

Из каждого образца были изготовлены резисторы различных номиналов путем изменения соотношения проводящей и стеклофазы. Стеклопорошок представляет собой борсодержащее стекло следующего состава (мол. %): PbO – 42, $SiO_2$ – 46, $B_2O_3$ – 9 и $Al_3O_2$ – 3.

Паста изготовлялась перемешиванием стеклопорошка и резистивного порошка с некоторым органическим связующим, за исключением случая G, реализованного добавлением суспензии $Pb_2Ru_2O_7$ к водной смеси стеклопорошка. Затем паста наносилась на подложку из окиси алюминия, проводилась сушка с последующим об-

жигом при температуре 550°С в течение 10 мин и 750°С – в течение 15 мин.

На готовых образцах измерялось сопротивление в интервале температур 20 – 160°С. На основе многочисленных экспериментов для широкого интервала номинальных сопротивлений резисторов получены значения ТКС (рис.3–6).

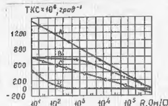



Рис.3. ТКС толстопленочных резисторов, обожженных при температуре 550°С в течение 10 мин, как функция сопротивления резистивного слоя на основе проводящего материала $RuO_2$ (по рис.3–7, табл. 1)

Из рисунков главным выводом следует считать малое значение ТКС для образцов С, D, G. Для этих образцов удельная поверхность значительно больше, чем у других образцов (табл.1). Это значит, что чем меньше размеры частиц проводящей фазы в резистивной композиции, тем ниже значения ТКС. Этому способствует и однородность частиц, т.е. их малая дисперсия по размерам.

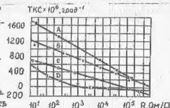



Рис.4. ТКС толстопленочных резисторов, обожженных при температуре 725°С в течение 15 мин, как функция сопротивления резистивного слоя на основе проводящего материала $RuO_2$

Эксперименты установили еще одну закономерность – сильную связь ТКС с температурой обжига,

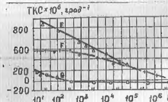



Рис.5. ТКС толстопленочных резисторов, обожженных при температуре 550°С в течение 10 мин, как функция сопротивления резистивного слоя на основе проводящего материала $Pb_2Ru_2O_7$



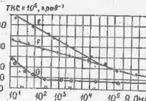



Рис.6. ТКС толстопленочных резисторов, обожженных при температуре 725°С в течение 15 мин, как функция сопротивления резистивного слоя на основе проводящего материала $Pb_2Ru_2O_7$

особенно для низкоомной области (рис.7).

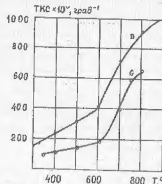



Рис.7. ТКС керметных резисторов (R≈25 Ом), как функция температуры обжига

Измерения удельной поверхности проводящих порошков для образцов группы D номинала 25 Ом/□, прошедших различные режимы обжига, дали результаты, приведенные в табл. 2. Данные таблицы подтверждают зависимость ТКС образцов от удельной поверхности порошка проводящей фазы и от температуры обжига.

Увеличения удельной поверхности можно добиться не только путем получения мельчайших частиц проводящей фазы, но и путем достижения высокой степени неровности и шероховатости для сравнительно крупных частиц.

Таблица 2

Удельная поверхность резистивного материала группы D номинала 25 Ом/□

| Образец | Температура обжига, °С | ТКС, $°C^{-1}$ | Удельная поверхность, $м^2/г$ |
|---|---|---|---|
| D | – | – | 150 |
| I | 500 | $220\cdot10^{-6}$ | 45 |
| II | 700 | $414\cdot10^{-6}$ | 23 |
| III | 900 | $950\cdot10^{-6}$ | 5 |

Мелкодисперсная структура частиц создает между локальными токопроводящими областями контактные цепочки с отрицательным ТКС, компенсирующие положительный ТКС в областях омического сопротивления. Для крупных частиц такая компенсация имеет место только для высокоомных структур.

Серебро во многих случаях является составляющим сплавом для контактов керметных резисторов. Это обусловлено двумя факторами. Оно обеспечивает сравнительно малую стоимость изделий и хорошую проводимость. Однако возможность серебра мигрировать при повышенных температурах и влажности делает сомнительной эффективность его применения в изделиях высокой надежности.

О диффузионных процессах в контактных узлах керметных резисторов хорошо известно, однако, в какой степени они проявляются в различных сочетаниях резистивной пасты и проводящего контакта и условиях эксплуатации еще полностью не установлено.

М.Коулмен и А.Уинстер [7] приводят подробные экспериментальные данные по установлению факторов, влияющих на диффузионные процессы в контактных узлах керметных резисторов и проводниках гибридных схем, изготовленных на основе композиций, содержащих серебро.

Поскольку вокруг проводников, содержащих серебро, будут образовываться дендриты, то, изменяя эксплуатационные условия печатных схем, можно определить интенсивность образования дендритов серебра и влияние последних на эксплуатационные характеристики толстопленочных резисторов и гибридных схем в целом.

В ранее выполненных работах было установлено, что на диффузию серебра особенно сильное влияние оказывает влажность среды. В рассматриваемых экспериментах образцы использовались в эксикаторах, где поддерживалась относительная влажность 98%.

В работе [7] исследовалось влияние токоограничивающих сопротивлений и степени загрязнения подложки на миграцию серебра из проводников в окружающую среду. Исследовалась и миграция серебра из проводников, представляющих композицию смол и серебра, и миграцию серебра через слой глазурованного покрытия.

Токоограничивающие резисторы выбирались номиналов 1, 10 и 100 МОм, при которых ожидается выявление эффекта миграции серебра из проводников РВ-9473 (на основе Ag-Pd) и РВ-4093 (Ag-Pd-Pt), образованных нанесением на подложку из окиси алюминия (96%) и обжигом при 850°С. Исследованные образцы представляли собой вставленные одну в другую пальчикообразные проводниковые схемы, линии которых разделены промежутком 0,25 мм. На схему подавалось напряжение 20 В. Падение напряжения замерялось на токоограничивающем резисторе, присоединенном последовательно к схеме. Первоначально оно на сопротивлении 1000 МОм составило всего несколько милливольт. В дальнейшем со снижением сопротивления в исследуемом промежутке падение напряжения несколько увеличилось. Этот эффект наиболее сильно выявился при включении в схему сопротивления величиной 10 МОм. Поскольку наблюдаемый эффект был обусловлен диффузией серебра в промежуток только токопроводящих линий, его можно оценить длительностью проведения эксперимента, приводящего к короткому замыканию (табл. 3).

Таблица 3

Время (в часах) формирования короткого замыкания при различных токоограничивающих сопротивлениях

| Проводник | Величина токоограничивающего сопротивления, МОм | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 10 | 100 |
| РД-9473 | 24 | 24 | ОКЗ* |
| | 120 | 24 | " |
| | 800 | 24 | " |
| РД-4093 | 1200 | 5 | " |
| | ОКЗ | 24 | " |
| | " | 24 | " |

*ОКЗ – отсутствует короткое замыкание после испытания в течение 1200 ч.

Наибольшее повреждение наблюдается при подключении в схему сопротивления 10 МОм и отсутствует при подключении 100 МОм. Микроанализ образцов показывает, что нитеобразные дендриты наиболее четко выявляются при сопротивлении 10 МОм. Для образования дендритов необходимо протекание тока между проводниковыми линиями. При большом токе дендриты формируются слабо, так как серебро пересекает промежуток и переходит на соседний проводник. При меньших токах дендриты не успевают формироваться.

Для исследования влияния загрязнений подложки на миграцию серебра была рассмотрена система проводящих линий, как в предыдущем случае с двумя вариантами промежутков 0,25 и 0,5 мм. Исследованию подвергались 5 типов образцов, содержащих большое количество серебра (табл. 4), и одного типа на основе золота с малым содержанием серебра (ДР-4119).

Таблица 4

Металлический состав проводников

| Тип проводника | Содержание металлической фазы, % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Ag | Pd | Pt | Всего |
| ДР - 9473 | 68 | 16,3 | 2,7 | 87,0 |
| TFS - 3580 | 65,8 | 17,5 | 4,2 | 87,5 |
| TFS - 3567 | 61,4 | 16,9 | 4,4 | 82,7 |
| EMCA-7157 A | 65,5 | 12,3 | 2,5 | 80,3 |
| ДР - 4093 | 51,6 | 22,2 | 5,25 | 79,0 |

Анализ после испытаний показал, что в отдельных образцах в местах пробоя имелись инородные металлические включения. В образцах TFS-3567, TF-3580, ДР-9473 и EMCA-7157 A были наблюдены прекрасные дендриты, что нельзя отнести к разряду другого типа нарушений. В образцах ДР-4119 пробой отсутствовал после испытаний в течение 3400 ч, что объясняется малым содержанием в них серебра. Детальный анализ показал, что в местах загрязнений, имеющих различную природу (остатки припоя, продукты выделения и др.), усиливается процесс миграции серебра.

В другой серии экспериментов, выполненных в этой работе, показана миграция серебра из токопроводящих смол, содержащих серебро. В этих экспериментах, аналогичных предыдущим, токопроводящие линии были расположены на расстоянии друг от друга 0,25; 0,375 и 0,5 мм. Испытание во влажной среде (98%) при температуре 25°С в течение 2500 ч приводит к снижению сопротивления промежутка с $3 \cdot 10^{9}$ до $2 \cdot 10^{8}$ Ом. Получены и другие результаты.

Исключить эффект миграции серебра из проводников в окружающую среду не удается даже применением специальных покрытий из глазури. Это показано при испытании проводников ДР-7713, ДР-4093 и ДР-9473, покрытых глазурью ДР-9137, в течение 1900ч. Такое покрытие отодвигает начало нарушения, но не может его исключить.

Проведенные эксперименты показали, что наличие влаги приводит к существенным нарушениям эксплуатационных режимов контактов и проводников толстопленочных резисторов и гибридных микросхем, содержащих серебро.



Дополнительные исследования с применением различных подложек и защитных покрытий показали, что при эксплуатации во влажной среде миграцию серебра можно замедлить, но исключить при длительных испытаниях невозможно. Поэтому для повышения надежности толстопленочных резисторов и гибридных микросхем с контактными узлами или токопроводящими элементами, содержащими серебро, необходимо предусмотреть специальные методы герметизации, исключающие попадание влаги на уязвимые участки микросхемы.

Влияние подложки на резистивные свойства пленочных резисторов, в частности, керметных, обусловлено тензоэффектом, создающимся за счет различных коэффициентов линейного расширения резистивной пленки и подложки. Для объяснения экспериментов, изложенных в [5], необходимо обратиться к теоретическим работам.

В работе Б.Мортена и др. [8] теоретически исследовался тензорезистивный эффект в пленочных резисторах и его влияние на ТКС изделии. На практике для оценки влияния тензоэффекта на сопротивление резисторов используется коэффициент тензочувствительности GF, определяемый выражением:

$$GF = dR/R\varepsilon , \qquad (1)$$

где $dR/R$ – относительное изменение сопротивления;

$\varepsilon$ – относительная деформация, приводящая к изменению сопротивления на величину $dR/R$.

В общем случае следует вводить два компонента коэффициента тензочувствительности. В случае, когда напряжение приложено в направлении протекания тока, коэффициентом тензочувствительности будет $GF_L$, а когда оно приложено в направлении, перпендикулярном направлению протекания тока, – $GF_T$.

Для проволочных резисторов вклад тензоэффекта не играет той роли, какую играет в пленочных резисторах. В нижеприведенных расчетах поставлена цель на основании установления связи между физическими и геометрическими характеристиками пленочных резисторов предсказать и регулировать ТКС резисторов.

Рассмотрим пленочный резистивный элемент с удельным сопротивлением $\rho$, длиной $l$, шириной $a$ и толщиной $b$. Сопротивление его будет определяться выражением:

$$R = \rho \frac{l}{ab}. \qquad (2)$$

Очевидно, относительная деформация резистивного элемента приведет к относительному изменению сопротивления в соответствии с выражением:

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dl}{l} + \frac{da}{a} + \frac{db}{b}. \qquad (3)$$

Для изотропных материалов при постоянной температуре имеем

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\delta\rho}{\delta\varepsilon_1} d\varepsilon_1 + \frac{\delta\rho}{\delta\varepsilon_2} d\varepsilon_2 + \frac{\delta\rho}{\delta\varepsilon_3} d\varepsilon_3\right), \qquad (4)$$

где $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$, $\varepsilon_3$ – деформация в продольном, поперечном и перпендикулярном направлениях протекания тока в пленке.

Введем обозначения:

$$\frac{1}{\rho}\frac{\delta\rho}{\delta\varepsilon_1} = G_1; \quad \frac{1}{\rho}\frac{\delta\rho}{\delta\varepsilon_2} = G_2; \quad \frac{1}{\rho}\frac{\delta\rho}{\delta\varepsilon_3} = G_3,$$

тогда уравнение (4) можно переписать в виде:

$$\frac{d\rho}{\rho} = G_1 d\varepsilon_1 + G_2 d\varepsilon_2 + G_3 d\varepsilon_3. \qquad (5)$$

Для определения коэффициента тензочувствительности резистор подвергается растяжению вдоль образца, что приводит к относительному удлинению $d\varepsilon_L$. Тогда

$$d\varepsilon_1 = d\varepsilon_L; \quad d\varepsilon_2 = -\nu d\varepsilon_2; \quad d\varepsilon_3 = -\nu' d\varepsilon_L,$$

где $\nu$ и $\nu'$ – коэффициенты Пуассона основания резистора и резистивной пленки.

В этом случае уравнение (3) примет вид:

$$\left.\frac{dR}{R}\right|_L = (G_1 - \nu G_2 - \nu' G_3 + 1 + \nu + \nu')\, d\varepsilon_L = GF_L\, d\varepsilon_L. \qquad (6)$$

С другой стороны, когда растяжение приложено в перпендикулярном направлении резистора,

$$d\varepsilon_1 = -\nu d\varepsilon_L; \quad d\varepsilon_2 = d\varepsilon_L; \quad d\varepsilon_3 = -\nu' d\varepsilon_L,$$

тогда

$$\left.\frac{dR}{R}\right|_T = (-\nu G_1 + G_2 - \nu' G_3 + \nu' - \nu - 1)\, d\varepsilon_L = GF_T\, d\varepsilon_L. \qquad (7)$$

Комбинируя уравнения (6) и (7), получим

$$GF_L - GF_T = (1 + \nu)(G_1 - G_2 + 2). \qquad (8)$$

Для изотропных материалов естественно принять $G_1 = G_2 = G_3$, и из (8) получим

$$GF_L - GF_T = 2(1 + \nu). \qquad (9)$$

При тех же допущениях имеем

$$G_1 = G_2 = G_3 = \frac{GF_L - (1 - \nu + \nu')}{1 - \nu - \nu'} = \frac{GF_T + (1 + \nu - \nu')}{1 - \nu - \nu'}. \qquad (10)$$

При $\nu = \nu'$

$$G_1 = G_2 = G_3 = \frac{GF_L - 1 - 2\nu}{1 - 2\nu} = \frac{GF_T + 1}{1 - 2\nu}. \qquad (11)$$



Уравнение (9) показывает, что для изотропных материалов имеется существенное отличие между продольным и поперечным коэффициентами тензочувствительности. Оно определяется коэффициентом Пуассона подложки и не зависит от физических свойств резистивного материала.

Ранее на основании работ Холла, Варкуца и др. получено соотношение, связывающее ТКС резистора и резистивной пленки, находящейся в свободном состоянии:

$$ТКС_p = ТКС_n - \alpha_{1f} - 2\frac{\alpha_{1f} - \alpha_{1s}}{1 - \nu'}\cdot\left[G_1(1 - \nu')(1 - G_1)\right], \qquad (12)$$

где $\alpha_{1f}$, $\alpha_{1s}$ – температурный коэффициент линейного расширения пленки и основания соответственно.

После подстановки значения $G_1$ из (11) в (12) получим

$$ТКС_p = ТКС_n - \alpha_{1f} - 2\frac{\alpha_{1f} - \alpha_{1s}}{1 - \nu'}(GF_L - 1 - \nu'). \qquad (13)$$

Это выражение позволяет определить ТКС резистора, зная ТКС резистивной пленки и физические постоянные резистивного элемента ($\alpha_{1f}, \alpha_{1s}, GF_L, \nu'$).

Приведенный расчет справедлив для однородной структуры резистивного элемента, когда $G_1 = G_2 = G_3$ и $\nu = \nu'$. В общем случае выражения (12) и (13) будут иметь более сложный вид, хотя ход основных выкладок останется в силе.

Влияние температурного коэффициента расширения основания на ТКС пленочных резисторов исследовалось и в работе Х.Хельмса, А.Шайбе [9]. Нижеприведенный расчет относится к тонкопленочным резисторам, однако, идея расчета может быть распространена и на толстопленочные резисторы.

Для тонкопленочного резистивного элемента длиной $l$, шириной $\omega$, толщиной $t$ и удельным сопротивлением $\rho$ температурный коэффициент задается выражением:

$$ТКС = \frac{d\ln R}{dT} = \alpha_V + \gamma\left(\frac{d\ln l}{dT} + \frac{d\ln\omega}{dT} + \frac{d\ln t}{dT}\right) + \frac{d\ln l}{dT} - \frac{d\ln\omega}{dT} - \frac{d\ln t}{dt}, \qquad (14)$$

где $\alpha_V$ – температурный коэффициент удельного сопротивления пленки при его постоянных размерах,

$$\alpha_V = \left.\frac{\partial\ln\rho}{\partial T}\right|_{l,\omega,t};$$

$\gamma$ – изменение $\rho$, обусловленное вариацией объема при постоянной температуре, т.е.

$$\gamma = \left.\frac{\partial\ln\rho}{\partial\ln l}\right|_{T,\omega,t} = \left.\frac{\partial\ln\rho}{\partial\ln\omega}\right|_{T,l,t} = \left.\frac{\partial\ln\rho}{\partial\ln t}\right|_{T,l,\omega} = \left.\frac{\partial\ln\rho}{\partial\ln V}\right|_{T}.$$

Полагается, что материал пленки является изотропным.

Если резистивная пленка расширяется независимо от основания, то

$$\frac{d\ln l}{dT}=\frac{d\ln\omega}{dT}=\frac{d\ln t}{dT}=\frac{\beta_f}{3}, \qquad (15)$$

где $\beta_f$ – температурный коэффициент объемного расширения резистивной пленки.

Тогда уравнение (14) примет вид:

$$ТКС_o=\alpha_v+\gamma\beta-\beta_f/3. \qquad (16)$$

Первые два члена представляют общий температурный коэффициент удельного сопротивления, а третий член представляет вклад объемного расширения в ТКС.

В общем случае пленка приклеена к основанию жестко. После введения параметра – коэффициента температурного расширения подложки получим выражение:

$$ТКС = ТКС_0 + C(\beta_s-\beta_f), \qquad (17)$$

причем

$$C=\frac{2}{3}\cdot\frac{v_f+(1-2v_f)\gamma}{1-v_f},$$

где $v_f$ – коэффициент Пуассона для пленки.

Выражение (17) получено Р.Холлом в 1968 г.

Расчеты, приведенные в [8,9], показали, что вклад тензоэффекта в ТКС составляет величину, соизмеримую с вкладом, обусловленным резистивными свойствами тонкой или керметной пленки.

В работе [10] исследовался тензорезистивный эффект в толстопленочных резисторах на основе рутенатов. На основе большого количества экспериментальных данных, сопоставления результатов для различных составов паст, включающих данные по размерам проводящих зерен, значений коэффициента тензочувствительности, сделана попытка связать изменение электросопротивления резистора с изменением характеристик квантомеханического барьера, в частности, его ширины.

На рис. 8 представлена зависимость относительного изменения сопротивления керметного резистора при приложении вдоль протекания тока растягивающего или сжимающего усилия, приводящего к удлинению или сжатию образца (в миллионных долях). Из рисунка следует, что с увеличением номинала резистора его тензочувствительность повышается. Это объясняется на основе усиления барьерного эффекта в микроструктуре проводящего слоя с увеличением концентрации изоляционной фазы. Авторы этой работы оценили порядок наблюдаемых эффектов на основе простой модели.



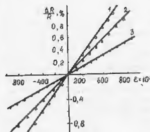



Рис. 8. Зависимость относительного изменения сопротивления керметных резисторов типа 2900 от степени деформации за счет растяжения при комнатной температуре; 1 – 1 кОм; 2 – 10 кОм; 3 – 100 кОм

При рассмотрении барьерного механизма проводимости

$$\rho\sim\exp\left(A\cdot\Phi^{1/2}\cdot X\right), \qquad (18)$$

где $\rho$ – удельное сопротивление;

$\Phi$ – высота барьера;

x – ширина;

A определяется выражением:

$$A=(2m)^{1/2}(4\pi h), \qquad (19)$$

где $m$ – масса электрона;

h – постоянная Планка.

Если Ф задается в эВ, x в Å, то A равно 1,03 (эВ)$^{-1/2}$Å$^{-1}$.

Приложенное натяжение должно изменить расстояние между ближайшими проводящими зернами, что приведет к относительному изменению удельного сопротивления:

$$\frac{\Delta\rho/\rho}{\Delta X/X}=A\Phi^{1/2}X, \qquad (20)$$

Левая часть этого выражения эквивалентна коэффициенту тензочувствительности, а правая часть является функцией двух параметров, определяющих барьерный эффект. Если положить высоту барьера 0,5–1,0 эВ, а расстояние между зернами 10–30 Å, уравнение (20) даст для $(\Delta\rho/\rho)\cdot(\Delta X/X)^{-1}$ величину 7÷30, что имеет тот же порядок, что и измеряемый коэффициент тензочувствительности (GF) [10].

Очевидно, вклад эффекта термического расширения в разупорядоченных структурах при рассмотрении электропроводности следует рассмотреть в микро- и макрообластях, как это учитывается в границах зерен поликристаллических тонких резистивных пленок [11].

Исследовался тензорезистивный эффект также на спорных пастах с поверхностным удельным сопротивлением (5÷10)·10$^5$ Ом/□ [12]. Резистивная паста наносилась на керамическую подложку

2*

марки М7 методом трафаретной печати и вжигалась при температуре 850°С с выдержкой при пиковой температуре 12 мин.

Исследование температурного эффекта при деформациях в пределах 0,05% показало, что сопротивление резисторов изменяется по линейному закону, причем сжимающая деформация приводит к уменьшению сопротивления, а растягивающая – к увеличению.

На рис. 9 представлена характерная зависимость изменения $\Delta R/R$ от величины и знака деформации для резистивного элемента с удельным поверхностным сопротивлением $\rho$=500 кОм/□.

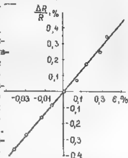



Рис. 9. Относительное изменение сопротивления резисторов для растягивающих и сжимающих деформаций, созданных параллельно току в резисторе

Подобные линейные зависимости были получены и для других резистивных слоев. После снятия нагрузки сопротивление исследуемых образцов возвращается к исходному значению, и после 10–20 циклов не обнаружится заметных необратимых изменений. Эти результаты согласуются с данными работ [8,10,13]. С увеличением $\rho_s$ коэффициент тензочувствительности К в полулогарифмических координатах линейно растет (рис. 10):

$$K=3,03+1,103\ \log \rho_s.$$

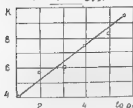
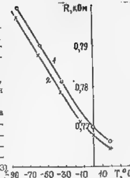



Рис. 10. Зависимость продольного коэффициента тензочувствительности толстопленочных резистивных пленок от $\rho_s$

Эта закономерность остается в силе при исследованиях в интервале температур от –100 до +20°С. Однако наличие деформации приводит к небольшому смещению кривой зависимости сопротивления от температуры в области низких температур (примерно на 10°)(рис. 11).

Из других факторов, оказывающих существенное влияние на удельное сопротивление (электропроводность) керметных резистивных слоев, следует

Рис. 11. Температурная зависимость сопротивления керметного резистивного слоя с $\rho_s$=100 Ом/□: 1 – для недеформированного образца; 2 – для образца, деформированного на 0,05%




указать напряженность электрического поля и внешнее магнитное поле.

Если при высоких температурах, близких к рабочим, вольт-амперная характеристика резистивных слоев не выявляет расхождения от закона Ома, то при пониженных температурах расхождение не только выявляется, но и существенно усиливается по мере приближения к температуре абсолютного нуля (рис. 12) [13]. В приведенном примере рассматривался керметный резистор типа С-500 с удельным сопротивлением $10^6$ Ом/□. Из рис. 12 видно, что если при 2,2 и 4 К зависимость dI/dV от Е сильная, то при температурах 76 и 296К она отсутствует.

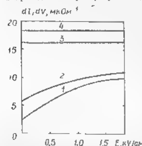



Рис. 12. [illegible]

По мере роста температуры сначала исчезают полевые эффекты, затем при очень высоких напряженностях они снова выявляются значительно сильнее при любых рассмотренных температурах (рис. 13). Для объяснения этого явления выдвигаются два механизма, связанные с термоактивационными процессами и ионизацией полем.

Указанная закономерность зависимости проводимости от напряженности электрического поля замечена также в тонкопленочных аморфных материалах [14–17]. В этих работах отмечается и усиление полевого эффекта по мере снижения температуры.

Магнитное поле оказывает сильное влияние на электропровод-

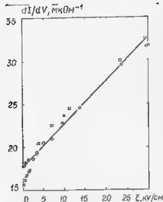
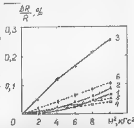



Рис. 13. Зависимость дифференциальной проводимости керметных резисторов типа С-500 от напряженности сильного электрического поля при испытаниях в стационарном режиме при температурах 76 К (■) и 298 К (●) и испытаниях в импульсном режиме при температурах 76К (□) и 298 К (○)

ность аморфных материалов. На рис. 14 представлена зависимость относительного изменения сопротивления керметных резисторов фирмы "Du Pont", снятая при температуре 4 К [13]. Как видно из графиков, с ростом удельного сопротивления влияние магнитного поля усиливается.

Магнитное сопротивление окислов, извлеченных из паст, имеет значительно меньшую величину.

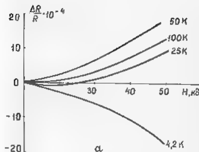
Рис. 14. Зависимость относительного изменения сопротивления опытных образцов керметных резисторов от квадрата магнитного поля для опытных образцов керметных резисторов (——): 1 – $10^5$ Ом/□; 2 – $10^4$ Ом/□; 3 – $10^3$ Ом/□ и порошка окисла, выделенного из композиции (- - -): 4 – $10^3$ Ом/□; 5 – $10^4$ Ом/□; 6 – $10^5$ Ом/□




Это значит, что в механизме электропереноса главным являются эффекты, создаваемые разупорядоченностью структуры. Такая закономерность наблюдается и при исследовании опорных паст на основе рутенатов (рис. 15) [12]. Причем со снижением температуры эффект усиливается. Тот факт, что с переходом от температуры 4,2 К на 25 К меняется знак относительного изменения сопротивления, можно объяснить изменением рода проводимости, хотя подтвердить это исследованием эффекта Холла не удалось [18].

Исследование магниторезистивного эффекта в тонких пленках также выявляет сильную зависимость от температуры (рис. 16) [19].





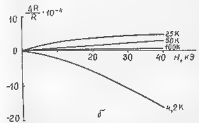
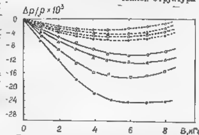




Рис. 15. Полевая зависимость магнитосопротивления при различных температурах для резисторов на основе опорных паст номиналов: а – 10 Ом/□; б – 1 кОм/□

По расхождению между кривыми, полученными для температур 215 и 315 К, мы вправе ожидать значительно сильного магниторезистивного эффекта при температурах, близких к абсолютному нулю.

В общем случае при рассмотрении различных физических явлений в керметных резистивных слоях и, вообще, в резистивных материалах разупорядоченной структуры

Рис. 16. Полевая зависимость магнитосопротивления кремниевых пленок при температурах 213 К (——) и 3,6К (- - -), находящихся в различных состояниях: ● – после напыления; □ – отожженных при 350 К, △ – отожженных при 400 К; ○ – отожженных при 450 К




в отличие от кристаллических материалов замечена общая закономерность – с понижением температуры физические процессы уси-

лизатов. Этот факт, видимо, лежит в основе понимания механизма электропроводности.

В этом разделе рассмотрены лишь некоторые из физических эффектов и процессов, протекающих в керметных резисторах и резистивных материалах, вносящих существенный вклад в сопротивление и ТКС резисторов.

Вопросы, связанные с процессами старения при длительной эксплуатации керметных резисторов, определяющими их стабильность, рассмотрены в разделе III обзора.

## II. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРМЕТНЫХ РЕЗИСТИВНЫХ СЛОЕВ

В последние годы в отечественных и, особенно, в зарубежных литературных источниках при рассмотрении толстопленочных резистивных слоев уделяется особое внимание электропроводности. Имеются и специальные работы, посвященные этому вопросу. Авторами их часто являются известные физики. Иногда эта проблема рассматривается широко в рамках общей теории проводимости неупорядоченных структур [20-25]. Несмотря на это, проблема электропроводности в разупорядоченных системах, включая керметные структуры, остается в целом неразрешенной. На практике это обусловлено тем, что в создании аморфного материала с определенными физическими свойствами главную роль играют наряду с исходными материалами также технологические режимы его формирования. Это хорошо видно на примере металлических стекол, сплавов, переведенных в аморфное состояние путем сверхбыстрого охлаждения ($>10^5 \div 10^6$ К/с ) их с жидкой фазы [26-28]. При меньших скоростях охлаждения аморфизация не происходит. Малейшие изменения температурных режимов обжига керметных слоев могут привести к изменению их физических свойств, например, удельного сопротивления, на несколько порядков. С физической точки зрения высокая чувствительность характеристик аморфных материалов в режимах их формирования объясняется исключительно высокой локальностью квантомеханических состояний электронов в окрестности уровня Ферми. Широкий диапазон плотностей энергетических состояний в очень узкой энергетической полосе в материалах создает неисчерпаемое количество структурных состояний с различными физическими свойствами (электрическими, магнитными, механическими и др.).

Сначала проводится краткий анализ различных хорошо извест-



ных модельных представлений зависимости электропроводности от температуры в керметных резистивных материалах, а затем излагается обобщенный механизм электропроводности в разупорядоченных структурах, который при внешней простоте модельного формализма позволяет установить аналитическую связь электропроводности с основными структурно-чувствительными характеристиками аморфных материалов, в том числе керметных.

### а) Механизмы электропроводности

Одной из первых фундаментальных работ, в которой дается подробное изложение механизма электропроводности разупорядоченных структур, является работа В.Амбегаокара и др. [29]. Их теоретические выкладки базируются на модели прыжковой проводимости Н.Мотта [30]. Согласно этой модели, электропроводность в разупорядоченных структурах определяется выражением:

$$\sigma \sim exp[(\lambda \alpha^3/\rho_0 kT)^{1/4}], \qquad (21)$$

где T – температура системы;

$\rho_0$ – плотность состояний в окрестности уровня Ферми;

$\lambda$ – безразмерная постоянная;

$\alpha$ – обратная величина протяженности для экспоненциального затухания волновой функции;

$k$ – постоянная Больцмана.

Рассмотрим выражение (21) с точки зрения модели Н.Мотта. В нем важным параметром является $\rho_0$. В разупорядоченных структурах оно оценивается величиной $10^{18}$–$10^{20}$ см$^{-3}$ локализованных электронных состояний в зоне подвижности шириной 1 эВ. Считается, что положение этих состояний произвольное и что их энергия различная по величине в пределах kT. Волновые функции локализованных состояний не распространяются по всей системе, поэтому при абсолютном нуле электроны в этих состояниях не будут участвовать в проводимости, что приведет к бесконечному увеличению электросопротивления вещества. Это следует из выражения (21).

Впервые теоретическую разработку локализованных состояний и условия их формирования предложил Р.Андерсон в 1958 г.

На основе модели Н.Мотта и теории локализованных состояний Р.Андерсона в работе [29] рассматривается проводимость в разупорядоченных структурах. Рассмотрение этого вопроса в полном объеме невозможно. Ограничимся необходимыми исходными допущениями и некоторыми результатами. Полагается, что в аморфной

структуре все состояния на уровне Ферми локализованы, и появляется проводимость за счет прямого перескока электронов из одного центра захвата в другой. Допускается, что температура довольно низкая, и проводимость, в основном, определяется туннельным переходом.

Обозначим скорость внутреннего перехода, определяющую перескок электрона из центра $i$ в центр $j$, через

$$\gamma_{ij} = \gamma(S_{ij}, E_i - E_j), \qquad (22)$$

где $S_{ij}$ – расстояние между ближайшими центрами;

$E_i, E_j$ – соответствующие уровни электронной энергии.

При таком определении проводимость между двумя локализованными центрами определяется выражением:

$$G_{ij} = \frac{e^2}{\kappa T} G^{\circ}_{ij}(S_{ij}, E_i, E_j), \qquad (23)$$

где e – заряд электрона;

κ – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура,

а функция $G^{\circ}_{ij}$ определяется выражением:

$$G^{\circ}_{ij} = \gamma_0 \exp\left[-2\alpha S_{ij} - (|E_i| + |E_j| + |E_i - E_j|)/2\kappa T\right]. \qquad (24)$$

В (24) параметры $\gamma_0$ и $\alpha$ – постоянные. Обратная величина $\alpha$ определяет пространственную протяженность волновой функции локализованной в одном центре.

На основе формул (23) и (24) можно рассмотреть проводимость резистивной цепочки.

Для сопоставления модельного представления различных авторов заметим, что в работе [29] в общем проводимость представляется как

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left[-2\alpha S - E/\kappa T\right], \qquad (25)$$

где E – средняя энергия активационных процессов;

A – постоянная.

Эта модель рассмотрена также в работе [30].

А.Кьюан [31] при рассмотрении механизма проводимости толстых резистивных пленок не принимает во внимание параметр $S$. Приведем некоторые выражения проводимости, цитированные этим автором из других работ:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\kappa T}\right); \qquad (26а)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-CT^{-1/4}\right); \qquad (26б)$$



$$\sigma = \frac{A}{T^m} \exp\left(-\frac{E}{\kappa T}\right). \qquad (26в)$$

Эти формулы справедливы для различных температурных областей толстопленочных резистивных материалов. Возможны и другие модификации формулы (26).

Приведенную Ф.Форлани и М.Пруденаияти [32] U- образную кривую электропроводности толстопленочных резистивных материалов можно описать одним из модифицированных выражений, полученных на основе теории проникновения.

Рассматриваемая ими структура толстой пленки состоит из проводящих частиц диаметром 0,1–0,3 мкм, разделенных слоями диэлектрика. Некоторые из проводящих частиц контактируют через слои диэлектрика, которые настолько тонкие, что электроны в состоянии проникнуть сквозь них.

Аномальный (знакопеременный) ТКС можно объяснить этой теорией. Длина затухания электронной волновой функции меньше 370 Å для плотности проводящих частиц в пленке порядка $10^{15}$ см$^{-3}$. Такая величина соответствует проникновению электронов сквозь слои толщиной ~100 Å.

Характерную зависимость $\sigma$ от T для кривой (рис.17) можно описать выражением (26б) при низких температурах и (26в)– при более высоких температурах. В (26) постоянная $m = 1/3$.

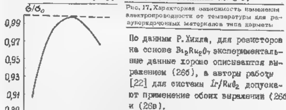



Рис. 17. Характерная зависимость изменения электропроводности от температуры для разупорядоченных материалов типа керметы

По данным Р.Хилла, для резисторов на основе $Bi_2Ru_2O_7$ экспериментальные данные хорошо описываются выражением (26б), а авторы работы [22] для системы $Ir/RuO_2$ допускают применение обоих выражений (26б) и (26в).

При анализе экспериментальных данных считается важным предсказание $T_{min}$, при котором электропроводность керметного слоя принимает максимальное значение или удельное сопротивление – минимальное значение.

В соответствии с В.Амбегаокаром и др. [29] в модели Н.Мотта для средней скорости перехода электрона из одного центра к другому в направлении пути его проникновения

$$\Gamma_c = \gamma_0 \exp\left[-\left(\frac{4\nu_c \alpha^3}{\rho_0 k T}\right)^{1/4}\right], \qquad (27)$$

где $\gamma_0$ – постоянная величина, зависящая от прочности электрон-нофононовой связи и других свойств материалов;

$\nu_c$ – безразмерная постоянная;

$\rho_0$ – плотность центров проникновения на единицу объема энергии;

$\alpha$ – обратная величина протяженности проникновения.

Тогда для проводимости имеем

$$G_c = \frac{e^2}{kT} \cdot \Gamma_c. \qquad (28)$$

Поскольку $G_c$ – проводимость в цепочке, то проводимость в резистивном слое можно выразить как

$$\sigma = \frac{G_c}{b}, \qquad (29)$$

где $b$ – характерная шкала длины цепочки.

На основании (27) – (29) можно написать

$$\sigma \sim \frac{\beta}{T} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right], \qquad (30)$$

где

$$\beta = \frac{e^2 \gamma_0}{K}, \qquad (31)$$

$$T_0 = \frac{4\nu_c \alpha^3}{\rho_0 K} \qquad (32)$$

Тогда для R и ТКС будем иметь

$$R \sim \frac{T}{\beta} \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}; \qquad (33)$$

$$\text{ТКС} \sim \frac{1}{R}\frac{dR}{dt} = \frac{1}{T}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \qquad (34)$$

$T_{min}$ определяется из условия ТКС=0.

Выражение (34) дает

$$T_{min} = \frac{T_0}{256}. \qquad (35)$$

Сравнивая измеренное значение $T_0$ для резистивных слоев на основе $Bi_2Ru_2O_7$ по данным кривых, описываемых уравнением (33), со значением $T_0$, полученным экспериментально на основе определения параметров формулы (32), можно отметить хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными для $T_{min}$ (табл. 5).



Таблица 5

Сравнительные данные экспериментальных и теоретических значений $T_{min}$ для толстопленочных резисторов на основе $Bi_2Ru_2O_7$

| R, Ом/□ | $T_{min}$, °C (расчетное значение) | $T_{min}$, °C (экспериментальное значение) |
|---|---|---|
| 1000 | 59,4 | 60 |
| 10000 | 67,9 | 70 |
| 100000 | 71,2 | 75 |

При вычислении экспериментального значения $T_{min}$ были сделаны следующие допущения. Диаметр частиц принимался равным 0,1–0,3 мкм, плотность частиц $10^{14}$–$10^{15}$ $см^{-3}$, параметр $\alpha^{-1}$ ~370 – 790 Å, $\nu_c$~4. В работе приводятся обоснование и подробный анализ этих характеристик структуры.

Р.Хилл и Т.Каутс [93] исследовали проводимость керметных структур при низких температурах. Рассматривались системы $W-Al_2O_3$, $Ni-SiO_2$, $Au-Al_2O_3$ и $Pt-SiO_2$. Для описания экспериментальных данных были рассмотрены выражения проводимости с показателями экспоненты

$$(A/kT)^{1/2} \text{ и } \frac{E}{kT} + 2\alpha S.$$

Экспериментальные данные лучше описывались выражением:

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left[-(B/kT)^n\right]. \qquad (36)$$

Для $n$ получены значения в пределах: для $Ni-SiO_2$ от 0,05 до 0,55; для $Au-Al_2O_3$ от 0,35 до 0,85; для $W-Al_2O_3$ от 0,24 до 0,51 и 2 отрицательные значения – 0,06 и – 0,48 и для $Pt-SiO$ от 0,17 до 0,93 и одно значение – 0,32.

Большой разброс значения $n$ свидетельствует о сильном расхождении электрофизических свойств керметных материалов на основе приведенных систем. Разброс характеристик образцов керметных резистивных слоев отмечается и на основе других материалов.

Среди фундаментальных работ, в которых детально проанализированы механизмы проводимости и физические эффекты в толстопленочных резистивных слоях, особое место занимают обзорные статьи М.Анселла [24], Г.Пайка и К.Сигера [13]. В обзоре К.И.Мартюшова [2] проведен подробный анализ этих работ, поэтому здесь они не рассматриваются. В теоретическом плане представляет интерес работа [55], но она больше касается тонкопленочных материалов.

В работе Р.Хилла и Т.Каутса [36] рассматриваются результаты исследования влияния размеров частиц и расстояния между ними на электрические свойства прерывистых металлических и керметных пленок. Показано, что чисто выраженную энергию активации, обусловливающую зависимость

$$\sigma \sim exp(-A/T), \tag{37a}$$

можно наблюдать при высоких температурах или при наличии упорядоченных цепочек, где перенос заряда осуществляется между ближайшими частицами. Предполагается, что при более низких температурах проводимость определяется выражением:

$$\sigma \sim exp(-A/T)^n, \tag{37б}$$

где $n = \frac{1}{2}$ – при средних и низких температурах и $\frac{1}{3}$ – при очень низких температурах.

В последних двух случаях перенос заряда определяется прыжковым процессом между частицами, не являющимися ближайшими соседями.

Для учета пространственного фактора отношение A/T следует заменять выражением в скобках формулы (25):

$$\frac{A}{T} \longrightarrow 2\alpha S + \frac{E_s}{kT} \tag{38}$$

В работе [36] подробно расматривается энергия $E_s$. Для пары частиц радиусом r и расстоянием S между ними могут быть определены две энергии кулоновского взаимодействия

$$E_1 = \frac{e^2}{r}; \; E_2 = \frac{e^2}{S}. \tag{39}$$

Простоты ради принимается, что диэлектрическая постоянная среды $\varepsilon = 1$. Причем $E_1 - E_2 = E_s$.

В общем случае размеры токопроводящих частиц и расстояние между ними являются переменными величинами и подчиняются различным функциям распределения. Это подробно рассмотрено в [36]. Трудно судить об эффективности изложенных математических выкладок, так как не приводится сопоставление экспериментальных данных с теоретическими.

В рассмотрении механизма электропроводности в керметных слоях особого внимания заслуживает рассмотрение систем, которые могли бы обеспечить желаемый суммарный эффект, например, допущением существования на границе проводящая фаза – стекло различных эффектов. Тогда проводимость можно определять выражением [37]:

$$\sigma = \sigma_0 \left[exp\left(\frac{E_1}{kT}\right) - exp\left(\frac{E_2}{kT}\right)\right] \tag{40}$$



Такой подход должен давать возможность более точно выразить функциональную связь между проводимостью и температурой.

б) Обобщенный механизм электропроводности

Трудность в нахождении искомого механизма электропроводности разупорядоченных материалов заключается в сложности выбора минимального набора физических характеристик структуры, позволяющих предлагаемую модельную схему применить в достаточно широкой области. Различные модельные представления, изложенные выше, невозможно распространять не только на различные классы аморфных материалов, но и в данном классе на любой из материалов в широком диапазоне температур, от величин, близких к абсолютному нулю, до нескольких сот кельвина. Н.Мотт [1] в нобелевской лекции останавливается на варианте двойного механизма – термоактивационного в области высоких температур и прыжкового – в области низких температур. Д.Смит и И.Андерсон [37], принимая механизм термоактивационной проводимости, допускают наличие двух энергий активации. Эта точка зрения, видимо, близка к точке зрения С.Свердлинга и др. [38], которые в 1968 г. для точного описания хода изменения проводимости полупроводниковых болометров в области температур 1,65÷4.2 К предложили следующее выражение:

$$\sigma = C_1 exp(-E_1/kT) + C_2 exp(-E_2/kT) + C_3 exp(-E_3/kT),$$

где $C_1$, $C_2$, $C_3$ – постоянные,

$E_1$, $E_2$, $E_3$ – энергии активации в пределах нескольких мэВ. Допускается наличие трех активационных энергий и в работе [39] для объяснения зависимости проводимости от температуры $ZnSe$ с содержанием йода и индия в интервале температур от 140 до 500 К.

Анализ литературных источников последних лет показывает, что в узком температурном интервале в области высоких температур (для одних материалов более 100 К, для других – несколько десятков кельвина) активационная энергия единственного значения может описать ход кривой зависимости проводимости от температуры [40,41], тогда как при низких температурах исследователи чаще прибегают к формуле Н.Мотта, в экспоненте введя степень 1/4 и др. [42-46], не согласуемые с представлениями прыжковой проводимости. Интересно упомянуть о работах, в которых отмечается существенное расхождение с моделью Н.Мотта. В работе [4.] экспериментальные данные по зависимости проводимо-

сти аморфной пленки $WO_3$ от температуры в области 90–300 К лучше описываются экспоненциальной функцией при степени 1/7, а в [45] та же зависимость для тонких пленок Cr+ 30 вес.% SiO описывается степенью 1/5. Видимо правы авторы, считающие необходимым вести поиск показателя в широком диапазоне дробных значений n [16,36], не придавая им того физического смысла, что делается в модели прыжковой проводимости Н.Мотта.

Из сказанного главным является обнаружение расхождения электропроводности от закона Ома в области низких температур при рассмотрении различных физических процессов. В связи с тем, что при этом наличие активационной электропроводности принципиально не может быть исключено, именно ее следует принимать за основу механизма электропроводности. Следует только перейти от понятия конечных дискретных значений энергии активации к ее множественным значениям и в предельном случае допустить, что гетерогенная система по многообразию физических и химических связей между атомами, молекулами и более крупными структурными единицами, включая макроскопические конгломераты, способна создавать локализованные зарядовые состояния с широким диапазоном вероятностного энергетического спектра $f(E)$, включая непрерывный спектр, в диапазоне $[0, E_m]$. При этом наличие различных возмущений (например, электрические и магнитные поля) может только изменить энергетические уровни локализованных состояний, однако, это не повлияет на активационный механизм электропроводности для каждого локализованного состояния, определяемого выражением:

$$\sigma(T)=\sigma_0 \exp(-E/kT) \qquad (41)$$

При таких допущениях для случая непрерывной термоактивационной спектральной характеристики $f(E)$ можно написать

$$d\sigma=\sigma_0 f(E) \exp(-E/kT)dE \qquad (42)$$

В (42) $\sigma_0$ в отличие от $\sigma_0$ в (41) является постоянной для всего энергетического спектра.

Приведенные рассуждения справедливы для разупорядоченных структур, в которых электроны в локализованных состояниях по Ф.Андерсону [20,49] разделены промежутками в несколько атомных единиц (в литературных источниках эта величина ~10 атомных единиц). При таком рассмотрении исключается возможность квантомеханического взаимодействия между электронами в различных локализованных состояниях. Тогда каждый электрон активируется самостоятельно, подчиняясь закону (41)



Интегрирование (42) дает

$$\sigma(T)=\sigma_0\int_0^{E_m} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)f(E)dE \qquad (43)$$

В случае дискретных значений энергии активации в (43) интегрирование заменяется суммированием. Тогда

$$\sigma(T)=\sigma_0\sum_{i=1}^{n} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)f(E_i)(E_i-E_{i-1}). \qquad (44)$$

Наглядности ради на рис. 18 представлены различные возможные варианты локализованных термоактивируемых состояний. Для

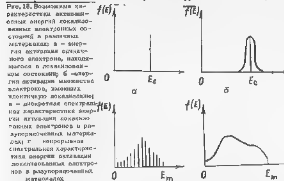



Рис. 18. Возможные характеристики активационных энергий локализованных электронных состояний в различных материалах: а – энергия активации одиночного электрона, находящегося в локализованном состоянии; б – энергия активации множества электронов, имеющих идентичную локализацию; в – дискретная спектральная характеристика энергии активации локализованных электронов в разупорядоченных материалах; г – непрерывная спектральная характеристика энергии активации локализованных электронов в разупорядоченных материалах

разупорядоченных структур характерны два последних распределения (в и г).

В дальнейшем можно ограничиваться рассмотрением структур с непрерывной спектральной характеристикой. Такое допущение естественно для многокомпонентных гетерогенных систем, содержащих исключительно большое количество локализованных термоактивируемых энергетических состояний ($\sim 10^{18}-10^{19}$ $см^{-3}$).

Многие экспериментальные данные могут быть описаны при простых вариантах спектральных характеристик $f(E)=1$ и $f(E)=1-E/E_m$ (рис. 19), в расчетах, представленных в виде:

$$f(E)=\frac{1}{E_m} \quad и \quad f(E)=\frac{2}{E_m}\left(1-\frac{E}{E_m}\right)$$

в связи с необходимостью обеспечения условия нормировки:

$$\int_0^{E_m} f(E)dE=1 \qquad (45)$$

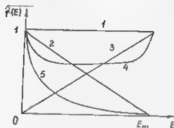



Рис. 19. Различные спектральные характеристики локализованных электронов: 1 – стационарная; 2 – линейно убывающая; 3 – линейно возрастающая; 4 – чашеобразная; 5 – экспоненциальная (кривые условно нормированы к 1).

Для первого случая после подстановки $f(E)=E_m^{-1}$ в (43) и введения характеристической температуры $T_m=E_m/k$ можно получить выражение для термоактивационной электропроводности:

$$\sigma(T)=\sigma_0\frac{T}{T_0}\left[1-\exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)\right]. \qquad (46)$$

Аналогичным образом для случая $f(E)=2/E_m^{-1}(1-E/E_m)$

$$\sigma(T)=2\sigma_0\frac{T}{T_0}\left\{1-\frac{T}{T_0}\left[1-\exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)\right]\right\}. \qquad (47)$$

Легко показать, что в формулах (46) и (47)

$$\sigma_0=\lim_{T\to\infty}\sigma(T) \qquad (48)$$

Естественно допустить, что предельное значение $\sigma(T)$ и для других энергетических спектров будет равно $\sigma_0$. Однако для определения $\sigma_0$ ограничиваются анализом области температур 500–600 К, при более высоких температурах возможно появление необратимых эффектов, приводящих к существенным структурным изменениям с выявлением гистерезисных явлений.

При низких температурах, наоборот, электропроводность термоактивируемых структур стремится к нулю:

$$\lim_{T\to\infty}\sigma(T)=0 \qquad (49)$$

При наличии в структуре свободных электронов при температуре абсолютного нуля структура вещества будет иметь металлическую проводимость. В этом случае можно написать

$$\sigma_M=\sigma_1(1+\alpha T)^{-1}, \qquad (50)$$

где $\sigma_1$ – начальное значение проводимости;
$\alpha$ – ТКС.

На основе (46) и (50) полную проводимость можно представить в следующем виде:

$$\sigma(T)=\sigma_0\frac{kT}{E_m}\left[1-\exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)\right]+\sigma_1(1+\alpha T)^{-1}. \qquad (51)$$



В дальнейшем на примере (51) проводится подробный анализ структурного состояния материалов на основе различных сочетаний характеристик $\sigma_0$, $\sigma_1$, $\sigma_m$ и $\alpha$.

В некоторых типах аморфных материалов наблюдается характерный максимум электропроводности или минимум удельного сопротивления. Легко показать, что такой максимум электропроводности существует в определенных условиях, описываемых выражением:

$$T_0=\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\cdot\frac{T_m}{\alpha}\right)^{1/2}, \qquad (52)$$

где $T_0$ – температура, при которой электропроводность принимает максимальное значение.

При нахождении $T_0$ дифференцированием [51] пренебрегали малыми величинами высших порядков, допуская в окрестности $T_0$

$$T_M/T\ll 1.$$

Для второго случая энергетического распределения из (47) следует

$$T_0=\left(\frac{1}{3}\cdot\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\cdot\frac{T_m}{\alpha}\right)^{1/2} \qquad (53)$$

В общем случае численный коэффициент под корнем будет изменяться в пределах [0,1].

В формуле (52), введя обозначение $\beta=\sigma_0/\sigma_1$, назвав его коэффициентом термочувствительности, и обозначение $\gamma=T_m/\alpha$, назвав его коэффициентом термоактивации, можно написать более компактное выражение:

$$T_0=\left(\frac{1}{2}\beta\gamma\right)^{1/2}. \qquad (54)$$

Итак, в рассмотренной модели в общем случае структуру материала можно характеризовать двумя параметрами – коэффициентом термочувствительности и коэффициентом термоактивации, а температуру максимума электропроводности – произведением этих параметров.

Для $\beta$ возможны три варианта, характеризущие различные структурные состояния твердого тела (рис.20). Материалы, для которых $\beta\to 0$, относятся к проводниковым материалам (металлы и сплавы). Аморфные материалы, в которых металлические примеси создают дополнительную проводимость при температурах, близких к абсолютному нулю, называют примесными аморфными материалами (для них $0<\beta<\beta_m$). Аморфные материалы, в которых в окрестности абсолютного нуля отсутствует металлическая проводимость ($\beta\to\infty$), являются собственными аморфными материалами. Сообразно приведенной классификации разные группы материалов имеют

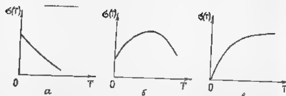



Рис. 20. Температурная зависимость электропроводности для различных структурных состояний твердого тела: а – металл; б – аморфное вещество с металлической проводимостью; в – аморфное вещество без металлической проводимости

различные назначения. Например, в резисторостроении керметные пасты, как правило, являются примесными, тогда как специальные композиции, используемые в создании гига- и тераомных резисторов, чаще всего являются собственными аморфными материалами. Металлическая проводимость может быть исключена и в материалах для специальных приборов и изделий, в которых стремятся достичь больших значений ТКС (терморезисторы, болометры).

Прежде чем перейти к рассмотрению примеров по использованию данной модели для обсуждения *U*- образных и других кривых, определяющих зависимость электропроводности от температуры для ряда материалов, еще раз можно рассмотреть основную формулу (43). По структуре она определяет математическую связь между термоактивационной $\sigma(T)$ и спектральной характеристикой $f(E)$. Можно полагать, что она будет справедлива и для других физических процессов, основанных на эффектах термоактивационной природы. В общем случае можно написать

$$F(T) = F_0 \int_0^{E_m} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) f(E)\, dE. \qquad (55)$$

На практике является важным не только решение прямой задачи (55), но и решение обратной задачи – определение $f(E)$ по функции $F(T)$. В математике она известна как интегральное уравнение Фредгольма I рода, которое не имеет стандартного алгоритма. В этом случае эффективно применение машинных методов с введением регулирующего оператора акад. А.Н.Тихонова [50].

В реальных резистивных слоях, изготавливаемых промышленностью для широкого диапазона номинальных значений, не удается обеспечить нахождение $T_0$ в области рабочих температур (рис.21) [21]. Это приводит к тому, что для одной группы керметных резисторов обеспечивается низкое значение ТКС ($\sim 50 \div 100 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$), тогда



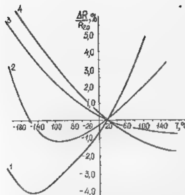



Рис. 21. Температурная зависимость сопротивления опорных паст, сформированных при температуре 850°C в течение 8 ч: 1 – 10 Ом/□; 2 – 100 Ом/□; 3 – 1 кОм/□; 4 – 500 кОм/□

как для другой группы оно превышает $\pm 500 \times 10^{-6}$ град$^{-1}$. Обычно в низкоомных резисторах $T_0$ сдвигается в область низких температур, а в высокоомных – в область высоких температур. Учитывая соотношение (52), путем варьирования параметрами $\sigma_0$, $\sigma_I$, $E_m$ и $\alpha$ можно сузить область определения $T_0$. С увеличением доли металлической фазы необходимо одновременно уменьшить ТКС, а с уменьшением $\sigma_0$ – увеличить $E_m$. Можно предусмотреть и другие сочетания параметров $\sigma_0, \sigma_I$, $E_m$ и $\alpha$. В настоящее время использование двух составов паст для широкого диапазона номинальных значений (табл.6) не обеспечивает малое значение ТКС изделия в целом (рис.21). Видимо для оптимального решения необходимо предусмотреть для каждого номинала свой состав компонентов или при ограниченных вариантах основных компонентов предусмотреть использование специальных присадок.

В практических целях важно определение параметров $\sigma_0$, $\sigma_I$, $E_m$ и $\alpha$. Укажем 2 способа их определения. Один из них заключается в машинном анализе экспериментальной кривой $\sigma(T)$ в окрестности точки $T_0$. Параметры определяются решением системы уравнений, составляемых на основе (51) для 3 фиксированных точек T ($T_0$, $T_1 < T_0$ и $T_2 > T_0$), при использовании соотношения (52). Второй способ заключается в анализе экспериментальных данных в областях, значительно удаленных от $T_0$. При достаточно больших значениях T наклон кривой $\sigma(T)$ характеризует $\alpha$, а при малых значениях T из (51) следует $\sigma \to \sigma_I$. По известным $\sigma_I$ и $\alpha$ строится кривая для $\sigma_M(T)$ и при больших значениях T определяется $\sigma_0$. Величина $T_m$ определяется из (52).

Состав опорных паст для кереметных резисторов Таблица 6

| Номинал пасты, Ом/□ | Проводящая фаза | | Изоляционная стеклофаза | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | состав | содержание, % | марка | состав, % | содержание, % |
| $10^1$ | $RuO_2$ | 50 | Ru-34 | Pь – 65; $SiO_2$ – 15; $B_2O_3$ – 10; $Al_2O_3$ – 5; $MnO_2$ – 5 | 50 |
| $10^2$ | | 32 | | | 68 |
| $10^3$ | $RuO_2$ + $Nb_2O_5$ | 47 | № 279 | Pь – 26,3; $SiO_2$ – 30,7; BaO – 24,2; CaO – 5,8; $B_2O_3$ – 5,2; Ост. MnO, $S_2O$, $ZrO_2$ | 53 |
| $5 \cdot 10^5$ | | 18–20 | | | 80–82 |

Приведем пример по описанию зависимости $\sigma(T)$ от температуры в области низких температур. На рис. 22 показана температурная зависимость электропроводности резистивной композиции на основе рутенатов [13,21].

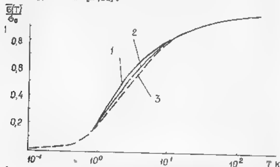



Рис. 22. Температурная зависимость [illegible] на основе $Bi_2Ru_2O_7$, нормализованной к 300 К [illegible] Ом/□, 2 – [illegible] Ом/□; 3 – теоретическая кривая по формуле (46)



Теоретическая кривая построена в соответствии с формулой (46). Максимальное значение энергии активации оценивается 200 мкэВ. В соответствии с рассматриваемым случаем $f(E)=E_m^{-1}$ допускаются равновероятные значения энергии активации в интервале 0 – 200 мкэВ. При более точном выборе функции $f(E)$ можно добиться полного совпадения теоретической кривой с экспериментальной.

## Ш. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА КЕРМЕТНЫХ РЕЗИСТОРОВ

В последние годы ведется поиск новых керметных составов для резистивных слоев, основанных на дешевом сырье.

В работе [51] рассматриваются электрические свойства толстых резистивных пленок на основе CdO, предложенных в 1970 г. М.Вадой и И.Ийдой. В этой работе описываются 3 фактора, влияющие на электрические свойства керметных слоев: валентность присадки, состав и количество стекла. Прежде чем остановиться подробно на некоторых результатах этой работы, отметим главную итоговую закономерность – чем выше валентность присадок по сравнению с CdO, тем выше удельное сопротивление резистивного слоя и тем ниже ТКС. Это взаимоотношение CdO с составляющими стекла делает возможным создание дешевых и в отношении производства – эффективных керметных резистивных слоев.

В связи с тем, что для резистивных слоев на основе CdO необходимо еще обеспечить высокую стабильность электросопротивления, поиск состава стекла привел к 4 типам (табл.7).

Весовой состав стекла, % Таблица 7

| Стекло | BaO | CaO | $Al_2O_3$ | $Ba_2O_3$ | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | ZnO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 40 | 5 | 15 | 39,7 | – | 0,3 | – |
| B | 40 | 5 | 15 | 39,7 | – | – | 0,3 |
| C | 50 | 5 | 15 | 29,7 | – | 0,3 | – |
| D | 50 | – | 15 | 29,7 | 5 | 0,3 | – |

Резистивная паста на основе CdO включает в себя органическую связующую, состоящую из 10% (вес.) этиловой целлюлозы и 90% бутилового целлорастворa. После нанесения резистивного слоя методом трафаретной печати с использованием сеток 250 меш из нержавеющей стали и сушки в течение 10 мин при температуре 140°С проводится его обжиг при температуре 880°С для стекол A и B и при температуре 930°С – для стекол C и D. В обоих случаях время обжига 15 мин. Толщина резистивного слоя

составляет 20 мкм. Серебряный проводник изготавливается на основе композиции, включающей в себя порошок серебра, стекла того же состава, что и в составе пасты, и вышеуказанную связующую. Основанием служит 96% $Al_2O_3$. Резистор с проводниками одновременно обжигается при температурах 880 или 930°С в зависимости от состава стекла. Размеры резистивного элемента составляют 2х2 мм. ТКС определяется по данным измерения $\rho_S$ в области температур от 25 до 125°С.

В качестве присадок были использованы окислы различных валентностей (табл.8).

Таблица 8

Присадки для керметных резисторов на основе CdO

| Валентность | Окисел |
|---|---|
| 1 | $Cu_2O$ |
| 2 | CuO, ZnO |
| 3 | $In_2O_3$, $Sb_2O_3$, $La_2O_3$, $Fe_2O_3$ |
| 4 | $SnO_2$, $TiO_2$, $ZrO_2$ |
| 5 | $Sb_2O_5$, $Ta_2O_5$, $V_2O_5$, $Nb_2O_5$ |

Поскольку проводимость в рассмотренных структурах главным образом определяется взаимоотношением CdO с одной из 14 присадок, приведенных выше, путем реализации различных вариантов можно получить зависимость $\rho_S$ и ТКС от валентности присадок.

Из всех присадок только CuO и $Cu_2O$ приводят к снижению удельного сопротивления, остальные приводят к его увеличению. При высокотемпературном обжиге на воздухе добавка $Cu_2O$ приводит к частичному замещению $Cd^{2+}$ медью. Недостаток кадмия приводит к тому, что для обеспечения зарядового равновесия (нейтральности кристаллической структуры) происходит переход части двухвалентного кадмия в трехвалентный, а это приводит к увеличению проводимости и к снижению удельного сопротивления. К этому приводит также присадка CuO. Все остальные окислы, имеющие более высокую валентность, чем CdO, приводят к обратному эффекту – увеличению удельного сопротивления резистивного слоя.

На рис. 23 представлено удельное сопротивление керметных резисторов на основе CdO для различных типов стекол, приведенных в табл. 7, в зависимости от валентности присадок. В пасте концентрация присадок составила 2%, стеклофазы 20% (оба весовые). Из рисунка видно, что наибольшее удельное сопротивление имеют композиции с пятивалентным танталом, причем, если для



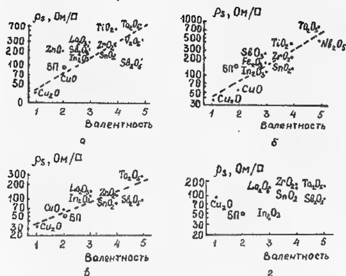



Рис. 23. Влияние валентности присадок на $\rho$ керметных резисторов на основе CdO с составляющими стеклами в соответствии с табл. 7: а – А; б – В; в – С; г – Д (БП – без присадок)

стекол А и В достигает величины 700–1000 Ом/□, то для стекол Д и С – 200–300 Ом/□. Для этих же композиций измерение ТКС дает результаты, приведенные на рис. 24. По данным рисунка можно выбрать наиболее эффективные присадки. Для стекла А – это $SbO_3$, $SnO_2$, стекла В – $Sb_2O_3$, $Sb_2O_5$, стекла С – $Ta_2O_5$ и Д – $ZrO_2$. Эти составы обеспечивают ТКС резистивных слоев меньше $50\cdot10^{-6}$ град$^{-1}$.

Исследования, проведенные в этой работе, показали, что на величину $\rho$ и ТКС существенно влияет концентрация присадок и стеклофазы. Увеличение концентрации присадок приводит к усилению эффектов, наблюдаемых на рис. 23 и 24. Поэтому, если для некоторых присадок будут способствовать снижению ТКС одни концентрации, то для других – иные. Если большая концентрация $Cu_2O$ или CuO приводит к большему снижению $\rho_S$, то большая концентрация других присадок приводит к пропорционально большему увеличению $\rho_S$.

Исходя из общих физических предпосылок, естественно ожидать примерно экспоненциальный рост удельного сопротивления резистивных слоев с увеличением концентрации стеклофазы в пасте.

Следует остановиться еще на важной характеристике керметных

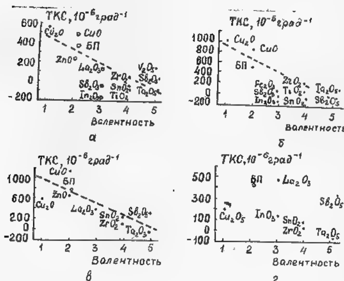



Рис. 24. Влияние валентности присадок на ТКС керметных резисторов на основе CdO с составляющими стеклами (табл. 7): а – А; б – В; в – С; г – D (БП – без присадок)

резистивных слоев на основе CdO – на их стабильности. Стабильность резисторов с применением Ва–Са – алюминоборатных стекол выше, чем стабильность резисторов с применением боросиликатных стекол. Установлено, что применение защитных покрытий повышает стабильность резисторов более чем на порядок (рис. 25).

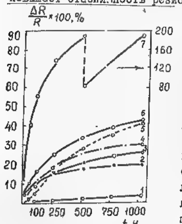



Рис. 25. Стабильность резисторов на основе CdO при влажности 96,5% с применением различных покрытий: 1 – эпоксидная смола; 2 – модифицированный полибутадиен; 3 – кремний; 4 – жидкий нейлон; 5 – полиамидная смола; 6 – стекло; 7 – без покрытия

Главный недостаток этого резистивного материала заключается в его относительно слабой влагостойкости. Применение защитного покрытия значительно повышает его стойкость к влажной среде и к воздействию температуры. За 1000 ч эксплуатации при защите эпоксидным компаундом относительное изменение сопротивления составляет сотые доли



процента (высокая стабильность). При использовании таких резистивных элементов в переменных резисторах изменение сопротивления составляет от долей процента до 2%. Для этих изделий такое отклонение величины сопротивления допустимо.

В последние годы ведется поиск по замене в керметных резисторах драгметаллов обычными металлами. Это касается и материалов для выводов и контактов. В свое время был сделан большой шаг к снижению в композициях доли таких металлов, как Au, Ag, Pt и Pd. Сейчас ставится вопрос об их полном исключении.

В работе [52] подробно рассмотрена возможность применения неблагородных металлов никеля, хрома, алюминия и меди в качестве контактов керметных резисторов. Приводятся некоторые данные по резистивным свойствам изделий с применением этих материалов.

При решении этой задачи были подробно рассмотрены различные варианты подложек, технологические режимы формирования контактного узла и сочетания его с режимом формирования резисторов в целом.

В качестве основного элемента композиции для выводов выбирались порошкообразные Ni, Cr, Cu и Al. Оптимальная температура обжига составляла 580–650°C. Для исключения окислительных процессов при обжиге применялись пассивирующие среды–водород и азот.

В качестве подложки рассмотрены 4 материала (табл. 9). В эксперименте рассматривалось влияние типа подложки на сопротивление проводника. Из табл. 9 видно, что для некоторых материалов выбор основания не играет существенной роли (как Ni), для других он может оказать большое влияние на проводимость контакта (в Al более 10 раз). Как будет показано, и при рассмотрении других характеристик резисторов предпочтение отдается никелю, тогда как алюминий обладает рядом существенных недостатков.

Рассматривалось влияние температуры обжига на удельное сопротивление различных проводников. На рис. 26 приведены результаты этого исследования для случая применения в качестве основания 96% $Al_2O_3$. Время обжига составляло 45 мин с выдержкой при максимальной температуре 10 мин. Неудовлетворительная характеристика отмечена для Al, наиболее устойчивая характеристика, т.е. слабая зависимость удельного сопротивления от температуры обжига – для никеля.

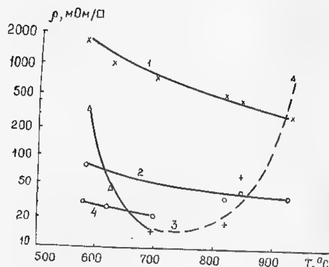



Рис. 26. Влияние температуры обжига на ρ выводов на основе материалов: 1 – Cr 2500; 2 – Ni 2554, 3 – Al 2590; 4 – Cu 2321

Таблица 9

Влияние различных подложек на удельное сопротивление проводников на основе различных металлов (МОм/□)

| Подложка | Проводник | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Al 2590 | Cr 2560 | Cu 2321 | Ni 2554 |
| Натрий-кальциевое стекло | 37,5 | 760 | 15,2 | 46,2 |
| Глазурованная сталь | 125,0 | 646 | 14,4 | 45,0 |
| 96% $Al_2O_3$ | 37,8 | 829 | 23,9 | 53,0 |
| Кремниевая подложка | 11,2 | 430 | 24,9 | 49,0 |

На рис. 27 приводится влияние длительности обжига на удельное сопротивление выводов на основе различных металлов. И в этом случае наилучшие результаты наблюдаются для Ni, наихудшие – для Al. Рассматривалось влияние количества циклов обжига на удельное сопротивление контактов. Результаты приведены на рис. 28. В этом и других экспериментах по исследованию физических свойств (в частности, адгезионных) показано преимущество никеля над другими металлами и нецелесообразность применения алюминиевых выводов.

Одним из основных результатов этой работы по использованию



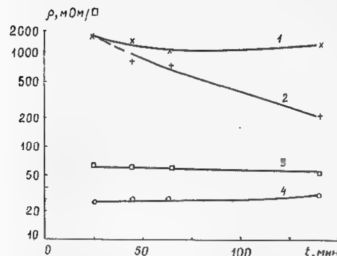



Рис. 27. Влияние длительности обжига на ρ выводов на основе металлов: 1 – Cr 2500; 2 – Al 2500; 3 – Ni 2554; 4 – Cu 2321

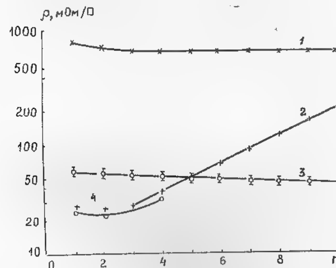



Рис. 28. Влияние кратности обжига на ρ выводов на основе металлов: 1 – Cr 2500; 2 – Al 2500; 3 – Ni 2554; 4 – Cu 2321

в качестве выводов керметных резисторов на основе рутения яви-

лось исследование стабильности изделий при эксплуатации в течение 2000 ч (табл. 10).

Таблица 10

Электрические свойства керметных резисторов серии 3100 с выводами на основе Ni 2554, подвергнутых отжигу при 625°С в течение 45 мин

| Резистор | Удельное сопротивление, Ом/□ | | ТКС, $10^{-6}$ град$^{-1}$ | | ΔR/R, %, после 2000 ч при T=150°С |
|---|---|---|---|---|---|
| | Предварительный отжиг | Совместный отжиг | Предварительный отжиг | Совместный отжиг | Совместный отжиг |
| 3111 | 11,1 | 9,5 | +94 | +300 | +2 |
| 3112 | 1430 | 255 | -132 | +137 | +0,1 |
| 3113 | 36200 | 5000 | -256 | -92 | 0 |
| 3114 | 203200 | 38100 | -226 | - 100 | -0,35 |
| 3115 | 1150200 | 323000 | -305 | +184 | -0,10 |
| 3116 | - | 11500000 | - | -273 | - |

Применение неблагородных металлов в качестве основных металлических составляющих выводов обеспечивает высокую стабильность резисторов. С целью дальнейшего понижения ТКС резисторов рассмотрены случаи выводов на основе композиции, содержащих Ni/Ag и Al/Ag. В табл. 11 приведены данные по некоторым резисторам при совместном обжиге при температуре 625°С в течение 45 мин.

Таблица 11

ТКС резисторов серии 3100 с выводами на основе Ni/Ag и Al/Ag

| Тип выводов | Резистор 3113 | | Резистор 3115 | |
|---|---|---|---|---|
| | R, кОм | ТКС, $10^{-6}$ град$^{-1}$ | R, кОм | ТКС, $10^{-6}$ град$^{-1}$ |
| 9635(контр.) | 1,1 | +85 | 91,8 | -28 |
| 91025 Ni/Ag | 12,8 | -100 | 956 | -276 |
| 91050 Ni/Ag | 6,1 | -119 | 439 | -202 |
| 91075 Ni/Ag | 1,3 | +80 | 161 | -100 |
| 93050 Al/Ag | 1,4 | +92 | 256 | -159 |
| 93070 Al/Ag | 1,3 | +81 | 216 | -118 |
| 93080 Al/Ag | 1,1 | +92 | 194 | -128 |

Перспективным считается применение никеля (или другого металла) в качестве выводов с использованием промежуточного контакта на основе Pd/Al. Перекрытие обеспечивает хороший омический контакт как с резистивным элементом, так и с выводом (рис. 29).



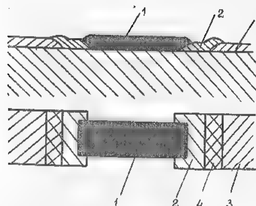



Рис. 29. Резистор с выводом, реализованным внахлест; 1 – резистивный элемент; 2 – прецизионный металлический контакт; 3 – проводник из неблагородного металла; 4 – накладка

При рассмотрении диффузионных процессов в керметных резисторах показано, что наличие влаги значительно ухудшает их выходные характеристики.

Из методов оценки стойкости резисторов к внешним воздействиям особо следует остановиться на методе длительного испытания при влажности и различных температурах.

Ф. Синадураи и др. в [53] рассматривают надежностные характеристики керметных резисторов при испытании в течение нескольких тысяч часов. Резисторы подвергаются испытанию в 2 вариантах: А – запаянном в капсулу и В – залитом различными покрытиями.

На рис. 30 представлена зависимость относительного изменения сопротивления толстопленочных резисторов исполнения А от длительности испытания на хранение при различных температурах.

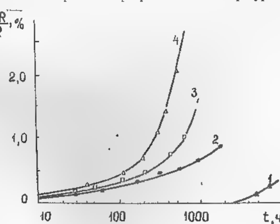



Рис. 30. Относительное изменение сопротивления резисторов номиналом 100 Ом при длительном хранении при температуре, °С: 1 – 70; 2 – 125; 3 – 150; 4 – 170

С повышением температуры значение относительного изменения сопротивления увеличивается, хотя даже при температуре 150°С

и длительности испытания 1000 ч оно не превышает 1,5%.

Влияние влажной среды на толстопленочные резисторы, напротив, значительно существеннее (рис.31).

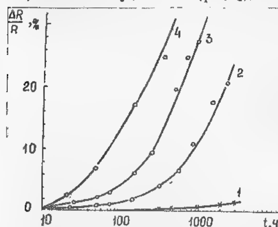



Рис.31. Относительное изменение сопротивления резисторов с номиналом 100 Ом при длительной выдержке при температуре 110°С и влажности,%: 1 – 90 (вариант В); 2 – 35; 3 – 60; 4 – 90 (все вариант А)

Из рисунка следует, что эффективность защитного покрытия значительно выше эффективности запаивания резистора в капсулу. Видимо, воздушная среда в варианте А способствует активному газообмену между керметным слоем и пространством в капсуле. Заметим, что если постоянные резисторы допускают герметизацию по варианту В путем различных покрытий (заливок), то переменные резисторы допускают лишь частичную герметизацию, близкую к варианту А. В связи с этим прецизионные переменные резисторы в отличие от постоянных должны базироваться на материалах высокой влагостойкости.

Проблема улучшения выходных параметров керметных резисторов в значительной степени зависит от высокой управляемости свойств исходных порошков пасты, характеристик структур резистивных [illegible]

Среди контролируемых характеристик керметной структуры важную роль играет отношение проводящей фазы в стеклофазе. На рис. 32 представлена зависимость поверхностного сопротивления некоторых типов керметных резисторов от объёмной концентрации содержания проводящей фазы в структуре.

В работе [54] выдвигается идея использования в керметной структуре проводящих фаз, вносящих противоположный вклад в ТКС. Рассматривается сложная система $Pb_3Rh_7O_{15}$. Из этого материала делаются шарики, затем с целью исключения влияния влаги на электрические характеристики их выдерживают при температуре



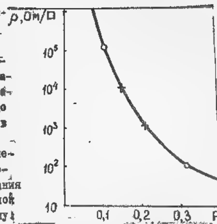



Рис.32. Зависимость удельного сопротивления керметных резисторов от объемного содержания проводящей фазы $Bi_2Ru_2O_7$: o-Ⓓ proto; +-S – 1400

200°С. Такая проводящая фаза обеспечивает высокую стабильность резисторов в области температур от –80 до +20°С (рис.33). Однако в области низких температур требуется более высокотемпературный отжиг порошка проводящей фазы. До перемешивания со стеклофазой такой порошок подвергается мелкому помолу.

В качестве стеклофазы берется силикатное стекло. Высокая

Рис.33. Зависимость относительного изменения сопротивления ($R_0$ при комнатной температуре) от температуры для резисторов на основе порошка $Pb_3Rh_7O_{16}$, обожженных при различных температурах, °С: 1 – 700; 2 – 800; 3 – 860; 4 – 900; 5 – 960; 6 – 1020

температура обжига резистивного слоя (выше 700°С), напротив, приводит к ухудшению резистивных свойств образцов на основе $Pb_3Rh_7O_{15}$. Рентгенодифракционный анализ показывает рост размеров кристаллитов проводящей фазы с повышением температуры. Влияние размера частиц на проводимость объясняется следующим образом. Когда отношение $Pb_3Rh_7O_{15}$ к стеклу изменяется, число и средний диаметр цепочек также изменяются.

Для мелких частиц главную роль в проводимости играют побочные цепочки, создающие равномерную токопроводящую сеть, обладающую слабой чувствительностью к концентрации. Для крупных частиц основной вклад в проводимость вносит главная цепь, боковые связи играют второстепенную роль. Такая система обладает высокой чувствительностью к концентрации проводящей фазы в структуре резистивного слоя.

Выбор исходных составляющих керметной композиции, обеспечение заданных конструкционных решений еще не обеспечат получение необходимых электрических характеристик. В решении этой задачи главную роль играет правильный выбор технологических режимов формирования резистивного слоя. Этот вопрос на примере резистивной пасты на основе Pd-Ag подробно рассмотрен в работе [55]. Ограничимся рассмотрением влияния температуры обжига пасты на этапы формирования резистивной структуры, имеющей различный фазовый состав, и на параметр решетки твердого раствора. Обе эти структурные характеристики являются важными, так как определяют степень локализации зарядовых состояний, которые создают различные термоактивационные энергетические спектры, входящие в интегральное уравнение (43). Это приведет к различной зависимости $\sigma(T)$ от T.

Путем высокотемпературного рентгеновского спектрального анализа установлено, что в процессе обжига резистивной пасты, состоящей из порошков Pd и $Ag_2O$, взятых в равных весовых соотношениях, и марганецсодержащего стеклопорошка, нанесенной методом трафаретной печати на подложку из керамики М7, при различных температурах наблюдаются различные структурные состояния (рис.34).

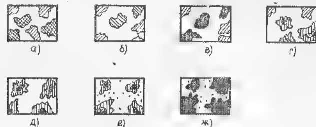


Рис. 34. Этапы формирования резистивной структуры на Pd-Ag основе: а – до 100 °С, б – 100-150 °С; в – 150-200 °С; г – 200-300 °С; д – 300-650 °С; е – 650-950 °С, ж – 950 °С, включающие фазы: ▭ – стекло; ▨ – Pd, ▨ – $Ag_2O$; ▨ – Ag; ▥ – PdO; ■ – твердый раствор Ag-Pd

Проводящие частицы в температурном интервале 200-250 °С имеют очень сложную структуру. Ядро этих частиц состоит из твердого раствора Pd-Ag, окруженного слоем обедненного Pd (практически чистое серебро), а на поверхности этих частиц образуется окись палладия. Образование такой структуры проводящих частиц объясняется механизмом окисления палладия. Кислород адсорбирует на поверхности проводящих частиц и внедряется в их решетку. В



связи с тем, что параметр решетки твердого раствора Pd-Ag больше параметра решетки чистого Ag, внедрение кислорода в твердый раствор более вероятно. Внедренный в твердый раствор кислород будет взаимодействовать с Pd твердого раствора, в результате на поверхности частиц последнего образуется окись палладия. Это приводит к возникновению между ядром и оболочкой из окиси палладия слоя, обедненного палладием, практически чистого серебра. Дальнейший ход структурных изменений формирования твердой фазы Pd-Ag показан на рис. 34. При температурах выше 950 °С в дифрактограммах зарегистрирована одна кристаллическая фаза – твердый раствор Pd-Ag. Значительное количество серебра при высоких температурах за счет диффузии переходит в состав стекла, на что указывает отклонение состава твердого раствора по сравнению с исходным составом паст.

Начиная с температур гомогенизации твердого раствора, производилось измерение параметра решетки (рис.35). Участки характерных изменений параметра решетки определяют температурные области наибольших структурных изменений при формировании резистивного слоя, что определяет изменение электросопротивления (рис.36).

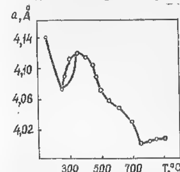


Рис. 35. Зависимость параметра решетки твердого раствора резистивного слоя от температуры формирования

В работе показано, что фаза PdO, образующаяся в виде пленки, покрывающей частицы твердого раствора, выполняет активирующую функцию в проводимости толстопленочных резисторов на основе Pd-Ag. При этом свободное серебро, благодаря его большой диффундирующей способности в структуре, создает множество локализованных состояний, в дальнейшем играющих важную роль в определении электропроводности.

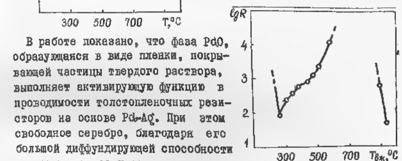


Рис. 36. Зависимость сопротивления резистивного слоя на основе Pd-Ag от температуры

Такая способность серебра хорошо изучена во многих работах. Чаще всего это свойство используется в положительных эффектах; иногда это может привести к отрицательным явлениям, например, к снижению стабильности резистора, как показано в [56] при исследовании диффузионных процессов в контактных узлах керметных резисторов, содержащих серебро.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа отечественных и зарубежных литературных источников в области исследования резистивных свойств аморфных материалов, преимущественно резистивных слоев для керметных резисторов, установлено, что в настоящее время не существует единой точки зрения в понимании механизма электропроводности разупорядоченных структур.

Современная теория электропроводности гетерогенных систем базируется на основных положениях Ф.Андерсона о локализованных зарядовых состояниях и переходе Н.Мотта, который по признанию авторов находится в незавершенном состоянии. Н. Мотт считает, что если роль электронных корреляций понятна еще недостаточно, то закон $T^{1/4}$ будет всегда выполняться в области низких температур. При высоких же температурах будет действовать механизм термоактивационной проводимости. Тогда общая проводимость представляется в виде (рис.37) [I]:

$$\sigma = \sigma_{min} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) + A \exp\left(-\frac{B}{T^{\frac{1}{4}}}\right), \qquad (56)$$

где $\sigma_{min}$ – проводимость сниженной плотности электронов с энергией Ферми, $E_F$, равной энергии порога подвижности $E_c$;

A – постоянная.

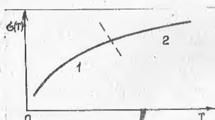



Рис. 37. Зависимость проводимости разупорядоченных материалов от температуры, описываемая экспоненциальной функцией от $T^{-1/4}$ (1) и от $T^{-1}$ (2)

Видимо такая модель обладала бы достаточной эффективностью для объяснения температурной зависимости электропроводности различных аморфных материалов, если новые экспериментальные данные не потребовали замены в (56) I/4 на I/3, I/5, I/7 или на другие дробные числа [37-39].



Введением нескольких энергий активации (обычно 2-3) в модели термоактивационной проводимости [27-29] также не удается избежать трудностей, связанных с необходимостью обоснования возможности применения такой модели для объяснения зависимости проводимости от температуры для различных структур, хотя не вызывает сомнения возможность ее применения для решения отдельных задач.

Автор обзора считает, что структуры, в которых отсутствует металлическая проводимость, когда при температуре абсолютного нуля энергия Ферми меньше нуля, электропроводность аморфных материалов можно объяснить механизмом термоактивации локализованных зарядовых состояний, допуская существование множественных дискретных или непрерывных энергетических состояний в интервале $[0, E_m]$ с вероятностным спектром энергии активации $f(E)$. Такие допущения позволяют функциональную связь $\sigma(T)$ от T выразить через интегральное уравнение (42). При наличии в гетерогенных материалах также металлической проводимости проводится ее аддитивное сложение с термоактивационной электропроводностью. Такой подход позволяет находить условие минимума электросопротивления или максимума электропроводности в соответствии с формулой (5I). В зависимости от спектральных характеристик энергии активации это выражение может иметь несколько другой вид, однако, главная закономерность, определяющая функциональную связь между основными структурно-чувствительными характеристиками термоактивационной и металлической фаз гетерогенного материала соответственно, сохранится.

Учитывая, что имеется большая общность между различными физическими явлениями, наблюдаемыми в аморфных материалах, в частности, в керметных резистивных слоях, при низких температурах, следует ожидать, что, с одной стороны, совокупное рассмотрение различных процессов, связанных с воздействием электрических и магнитных полей, механических нагрузок, различных излучений и других, поможет лучше понять механизм электропроводности, а, с другой стороны, понимание механизма электропроводности в различных материалах должно помочь лучше понять сущность различных физических эффектов и явлений в аморфных материалах в широком интервале температур, особенно при температурах, близких к абсолютному нулю, где эти эффекты сильнее выражены и должны лучше коррелировать между собой.

## ЛИТЕРАТУРА

I. Мотт Н. Электроны в стеклообразных материалах. – УФН, 1979, т.127, вып.I, с.41-50.

2. Мартынов К.И. Механизм электропроводности керметных и легированных полупроводниковых резисторов. Обзоры по электронной технике. Сер.5. Радиодетали и радиокомпоненты. – М.:ЦНИИ "Электроника", 1979, вып. 3(683). – 75 с.

3. Мартынов К.И. Электропроводность композиционных резистивных материалов. Обзоры по электронной технике. Сер.5. Радиодетали и радиокомпоненты. – М.: ЦНИИ "Электроника", 1982, вып.18(910). – 58 с.

4. Аванесян Р.Р. Резистивные свойства аморфных материалов, ч.I. Резистивные свойства металлических стекол. Обзоры по электронной технике. – М.: ЦНИИ "Электроника", 1982. – 42 с.

5. Cattaneo A., Pirozzi L., Morten B., Prudenziati M. Influence of the substrate on the electrical properties of thick-film resistors. – Electrocomponent Science and Technology, 1980, vol.6, N3-4, p.247-251.

6. Boonstra A.H., Mutsaers A.H. The effect of particle size on the temperature coefficient of resistance of thick films – Thin Solid Films, 1980, vol.67, N1, p. 13-20.

7. Coleman M.V., Winster A.E. Silver migration in thick film conductors and chip attachment resins. – Microelectronics Journal, 1981, vol.12, N4, p.23-29.

8. Morten B., Pirozzi L., Prudenziati M., Taroni A. Strain sensitivity in film and cerment resistors: measured and physical quantities. – Journal of Physics. D.: Applied Physics, 1979, vol.12, N5, p.L51-54.

9. Helms H., Scheibe A. Experimental evidence for influence of thermal expansion of the substrate on the temperature coefficient of resistive films. – Thin Solid Films, 1981, vol. 78, N2, p. L49-L53.

10. Canali C., Malavasi D., Morten B., Prudenziati M., Taroni A. Piezoresistive effect in thick-film resistors. – Journal of Applied Physics, 1980, vol.51, N6, p. 3282-3288.

11. Teller C.R., Tosser A.I. Effect of thermal expansion of the grain boundary reflection coefficient on the temperature coefficient of resistivity of thin polycrystalline films. – Thin Solid Films, 1979, vol.60, N1, p.91-95.



12. Аванесян Р.Р., Недорезов В.Г., Куренчанин В.В., Шаламов В.Ф., Турдакин Н.С. Исследование электрофизических характеристик композиционных резистивных материалов на основе соединений рутения. Сборник научных трудов Института проблем материаловедения. – Киев, АН УССР, 1982, с.128-129.

13. Pike G.E., Seager C.H. Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors. – Journal of Applied Physics, 1977, vol. 46, N12, p.5152-5169.

14. Neugebauer C.A. and Webb M.B. Electrical conduction mechanism in ultra thin, evaporated metal films. – Journal of Applied Physics, 1962, v.33, N3, p.74-82.

15. Hill R.M. Electrical conduction in ultra thin metal films II. Experimental. – Proceeding of Royal Society, 1969, v. A-309, p. 397-417.

16. Salandenne J., Salagoity M., Pichon J. and Barriere A.S. Electrical charge trans-fer in $NiF_2$ thin films. – Thin Solid Films, 1982, v.88, N2, p.153-162.

17. Jonas M. and Paled A. The equivalent temperature coefficient of resistance of thin film resistor-conductor structures. – Thin Solid Films, 1982, v.90, N4, p.385-390.

18. Недорезов В.Г., Аванесян Р.Р., Шаламов В.Ф., Евтушенко Т.В., Каминский Т.П. Эффект Холла в керметных резистивных слоях при низких температурах. Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции "Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических, конденсаторных и резисторных материалов и сырья для них". 11-13 октября 1983 г. – Донецк, 1983, с.167.

19. Mehra R.M., Agarwal S.C. Saukabh Radi, Radhey Shyam and Mathur P.C. Magnetoresistance measurements in AS-evaporated and annealed amorphous silicon films. – Thin Solid Films, 1981, v. 76, N 4, p. 379-386.

20. Эфрос А.Л. Локализация электронов в неупорядоченных сплавах. Переход Андерсона. – УФН, 1978, т.126, вып.I, с.41-65.

21. Smith D.P.H., Anderson J.C. Theory of electrical conduction in particulated system. – Philosophical Magazine (B), 1981, vol.43, N5, p.797-810.

22. Mott N.F. The random-phase model in non-crystalline system. – Philosophical Magazine (B), 1981, vol.43, N5, p.941-942.

23. Abrahams E., Anderson P.W., Ramakrishnan T.V. Non-ohmic effects of Anderson localization. - Philosophical Magazine (B), 1980, vol.42, N6, p.827-833.

24. Mott N.E. The minimum metallic conduction in three dimentions. - Philosophical Magazine (B), 1981, vol.44, N2, p. 265-284.

25. Al-Sadu S.R., Butcher P.N., Hauden K.J. Dependence of the hopping-conductivity exponent in band shape for two dimentional impurity bands. - Philosophical Magazine (B), 1981,vol. 43, N1, p.173-175.

26. Guntherodt H.J., Künzi H.U. Electrical properties of metallic glass and melts. In book: Metallic Glasses-Metal Park, Ohio, 1978, p.347-374.

27. Чернов В.С., Буссл Ф.И., Бабушкина Г.И., Ильина Г.В. Металлические стекла - новый класс материалов. - Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, вып. 7, с.3-13.

28. Скаков Ю.А., Крапошин В.С. Затвердевание в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стекол. Итоги науки и техники. Сер. Металловедение и термическая обработка. - М.: ВИНИТИ, 1980, т.13, с.3-78.

29. Ambegaokar V., Halperin B.J., Langer J.S. Hopping conduction in disordered systems. - Physical Review (B), 1971, vol.4, N8, p.2612-2620.

30. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1974. - 472 с.

31. Kusy A. On the structure and conduction mechanism of thick resistive films. - Thin Solid Films, 1976, vol. 37, N3, p.281-302.

32. Forlani F., Prudenziati M. Electrical conduction by percolation in thick film resistors. - Electrocomponent Science and Technology, 1976, vol.3, N1, p.77-83.

33. Hill P.M., Coutts T.J. Low temperature conductance in cermet structures. - Thin Solid Films, 1976, vol.35, N1, p.L 17-L20.

34. Ansell M.P. Conduction processes in thick film resistors. - Electrocomponent Science and Technology, 1976, vol.3, N3, p.131-151.

35. Hill R.M. Electrical conduction in ultra thin metal Films, 1. Theoretical. - Proceedings of Royal Society, 1969, v. A 309, p.377-393.

36. Hill R.T., Coutts T.J. Charge transfer in discontinuous thin and cermet films. - Thin Solid Films, 1977, vol.42, N2, p.201-212.

37. Smith D.P.H., Anderson J.C.E. Electrical conduction in thin film resistors. - Thin Solid Films, 1980, vol.71, N1,p. 79-89.

38. Zwerdling S., Smith R.A. and Theriault J.P.A. Fast. High resistivity bolometer detector for the Very-far Infra - red. - Infrared Physics, 1968, v.8, N4, p.271-336.

39. Chiu D.M. Electrical properties of n-type ZnSe: I and Zn Se: I:In single crystals. - Journal of Physics D: Applied Physics, 1983, v.16, N12, p.2881-2895.

40. Barriere A.C., Pichon J., Lotfi S. and Gevers G. Electrical charge transfer between localised states in insulating thin films. - Thin Solid Films, 1982, v.89, N1, p.77-82.

41. Krishna Sastry and Jayarama Reddy. Electrical conductivity, structure and Hall effect measurements of InSe films. - Thin Solid Films, 1983, v.105, N2, p.139-147.

42. Dallacasa V., Manfredi M. and Schianchi G. The colouration mechanisms of amorphous $WO_3$ thin films. - Thin Solid Films, 1982, v.91, N1, p.1-8.

43. Norrman S. and Anderson T. Thermal-dependent conductivity of discontinuous gold films on glass substrates. - Thin Solid Films, 1982, v.89, N1, p.67-71.

44. Desrousseaux G., Carlan A., Schaffar H., and Faure R. Hopping conduction in carbon films. - Abstract of a paper presented at the Fifth International Thin Film Congress. Herzlia-on-Sea, Israel, September 21-25, 1981.

45. Milosavlievic M., Nenadovic T.M., Bibic N. and Dimitrijevic T. Electrical properties of 70 wt.% Cr-30 wt.% SiO thin films. - Thin Solid Films, 1983, v.101, N2, p.167-178.

46. Dawar A.L., Ferdinand E.V., Jaglish C., Kumar P. and Mathur P.C. Electrical properties of Te-rich, Cd-rich and Hydrogen-exposed polycrystalline Cd-Te thin films. - Journal of Physics, D. Applied Physics, 1983, v.16, N12, p.2349-2360.

47. Рудь Б.М., Акулова ~~Я.Т.~~, Тельникова Е.А. Электрические свойства и механизм электропроводности толстых пленок. - Физика твердого тела, 1981, т.23, вып.3, с.901-903.

48. Frons V., Rosner B. and Storch W. Electrical and Structural properties of Cr-SiO thin films. – Thin Solid Films, 1980, vol.65, N1, p.33-43.

49. Андерсон Ф. Локальные элементы и локализование состояния. – УФН, 1977, т.127, вып.1, с.19-39.

50. Арсенин В.Я. Методы математической физики и специальные функции. – М.: Наука, 1974. – 432 с.

51. Wu T.S., Shiramatsu T. and Young P.S. The Electrical properties of cadmium oxide thick film resistors. – Thick Solid Films, 1979, v.62, N3, p.265-272.

52. Stein S.I., Huang C., Cang L. Base metal thick film conductors. – Solid State Technology, 1981, v.24, N1, p.73-79.

53. Sinnadurai F.N., Wilson K.J., Brace D.W.J. Some problems and possible solutions for hybrid microcircuit reliability. – Microelectronic Journal, 1980, vol.11, N1, p.26-36.

54. Boonstra A.H., Mitsaers A.H.A. Small values of the temperature coefficient of resistance in lead rhodate thick films ascribed to a compensation mechanism. – Thin Solid Films, 1978, vol.51, N3, p.287-296.

55. Аванесян Р.Р., Евтушенко Т.В., Недорезов В.Г. Изучение механизма формирования структуры толстых пленок на основе Pd и Ag. – Электронная техника. Сер. Материалы, 1983, вып.10(183), с.49-54.

56. Каминская Т.П., Недорезов В.Г., Шарафиев Н.М. Диффузионные процессы в керметных резистивных элементах на основе $RuO_2$ и на границе контактная площадка – резистивный слой. Республиканская научно-техническая конференция "Проблемы сопротивления и резистивная элементная база электроизмерительных приборов". Тезисы докладов. – Кишинев, 22-24 ноября 1982 г., с.44.



Обзоры по электронной технике

Серия 5. Радиодетали и радиокомпоненты

Роберт Рубенович Аванесян

РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Часть II. Резистивные свойства керметных материалов

Редактор В.И.Медведев

Корректор Л.Ф.Живаева

62732 Подписано к печати 10.08.1984 г. Формат 60х90/16

Печать офсетная. Усл.печ.л.3,5. Уч.-изд.л.3. Тираж 1640 экз.

Заказ № 28 Цена 45 коп. Индекс 4851

Издательство ЦНИИ "Электроника", Москва, 117415